

## 明細書

### 艶消しフィルム

#### 技術分野

[0001] 本発明は、良好な製膜安定性を有し、且つ艶消し性に優れたポリ乳酸系樹脂フィルム又はシートに関する。更には、艶消し調(マットタイプ)の熱収縮性又は熱非収縮性のフィルム又はシート及びこれらを他素材と積層して得られる、包装用資材、育成ハウスやマルチフィルム等の農業用資材、光沢を抑えて高級で落ち着いた外観を呈する壁紙、スクリーン、室内装飾品、日用品、封筒、ファイルケース、カバー加工品等の学用品、文具、手帳、紙製品及び紙容器、布製品、繊維製品などに関する。

#### 背景技術

[0002] 一般に、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等のような樹脂材料を用いた、透明で光沢のある延伸フィルムが包装材料として幅広く使用されている。その一方で、迷光を嫌う壁紙やスクリーン、封筒や文具用各種ファイル等に従来から用いられている光沢を抑えた艶消しフィルム又はシートが、包装業界においても商品の魅力や購買意欲を高める効果があるとされ、求められている。

艶消し性フィルム又はシートに関しては、例えば、特許文献1(特許第3172559号公報)には無機フィラーを1重量%以上含有するエチレン-ビニルアルコール系共重合体からなる光沢度60%以下の壁紙用艶消しフィルム、特許文献2(特開2002-200724号公報)には特定粒径の無機又は有機粒子などの不活性粒子を1重量%以上含有する光沢度35%以下で曇り度80%以下の包装用艶消し二軸延伸ポリエチルフィルム、特許文献3(特許第3175306号公報)にはアニーリングされた光沢度30%以下で曇り度18%以下の艶消しポリプロピレンフィルムが開示されている。

しかしながら、これらの樹脂材料の廃棄に関して、自然環境保護の観点から、燃焼熱量が低く、土壤中で分解し、且つ安全である樹脂材料が望まれており、ポリ乳酸系樹脂などの脂肪族ポリエステル等の生分解性樹脂を用いた製品、具体的にはフィルム・シートやボトルなどの容器や成形物、繊維、不織布、発泡体、それらを用いた複合材料等の研究が活発に行われている。しかし、ポリ乳酸系樹脂からなる艶消し性に

優れた生分解性フィルム又はシートは未だ得られていない。

[0003] ポリ乳酸系樹脂は、光学活性中心を有する乳酸の重総合体であって、ポリマーを構成するL-乳酸及び／又はD-乳酸単量体単位の構成比率から下記式により計算される光学純度(OP:単位%)を有する。

$$OP = | [L] - [D] | , \text{但し}, [L] + [D] = 100$$

(ここで、[L]はポリ乳酸系樹脂を構成するL-乳酸の重量%、[D]はポリ乳酸系樹脂を構成するD-乳酸の重量%、| | は計算値の絶対値を表す。)

光学純度が80%以上と高いものは結晶性、光学純度が80%未満と低いものは非晶性となる性質を持ち、他の生分解性樹脂に比べて、曇り度( ASTM-D1003-95に準拠)が低く透明性の良好で、光沢度( ASTM-D2457-70に準拠:45度)が130%以上、引張弾性率( ASTM-D882-95aに準拠)が約2~5GPaと透明性と光沢性と剛性に優れている一方で、ガラス転位温度Tgは約60°Cで、他の生分解性樹脂に比べて特別に高いことから、室温(23°C)では脆性であり、艶消し性に劣る性質を持つ。

[0004] ポリ乳酸系樹脂は、本来有するその脆性のために、包装体輸送時に要求される耐衝撃性が劣るという欠点を有することから、耐衝撃性の優れるガラス転位温度Tgの低い(10°C以下の)生分解性ポリエステルを混合させることにより耐衝撃性を改善する試みが従来から成されているが、艶消し性を改善する試みは成されていない。ここでいう生分解性ポリエステルとは、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールを主成分として重総合した脂肪族ポリエステル、環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステル、合成系脂肪族ポリエステル、菌体内で生合成される脂肪族ポリエステル等の結晶性樹脂であって、その結晶融点は60~170°Cの範囲内でガラス転位温度は室温(23°C)以下にあり、室温ではゴム状態で耐衝撃性がある一方で、ポリ乳酸系樹脂より透明性に劣る性質を持つ。

ポリ乳酸系樹脂とガラス転位温度Tgが0°C以下の生分解性ポリエステルの混合物を主体としてなるポリ乳酸系樹脂からなるポリ乳酸系延伸フィルム又はシートに関しては、例えば、特許文献4(特許第3138196号公報)等に開示されているが、いずれも耐衝撃性は改善されているが、実用レベルの艶消し性を達成しているとは言えず問

題がある。

[0005] ポリ乳酸系樹脂と不活性粒子の混合物を主体としてなるポリ乳酸系樹脂からなるポリ乳酸系延伸フィルム及びシートに関しては、例えば、特許文献5(特開2001-49003号公報)に、平均粒径0.6 μmの炭酸カルシウム20重量%又はポリスチレン樹脂15重量%と酸化チタン5重量%(いずれも不活性粒子として20重量%)含有するポリ乳酸延伸フィルムであって、白色の不透明なフィルムが得られることが開示されている。しかし、単に無機粒子や有機粒子を加えるだけでは艶消し性の良好なフィルムは得ることはできず、特許文献5には艶消し性の向上に関する開示はない。即ち、これまでにポリ乳酸系樹脂を用いて良好な艶消し性を有するフィルム又はシートは得られていない。

殊に、ポリ乳酸系樹脂が主成分(75重量%以上)のポリ乳酸系樹脂からなる延伸フィルムの開示ではないが、特許文献6(特表平8-502552号公報)、特許文献7(特許第2742892号公報)、特許文献8(特許第3008071号公報)、特許文献9(特許第3055001号公報)、特許文献10(特許第3154056号公報)、及び特許文献11(特許第2939586号公報)には、澱粉エステル、澱粉エーテル、ポリエステルグラフト重合澱粉からなる群から選ばれる少なくとも1種の澱粉誘導体を主体(50重量%以上)としたポリ乳酸系樹脂を含む生分解性ポリエ斯特との混合物である、化学変性澱粉系生分解樹脂からなる生分解性フィルムが開示されている。これらの文献には、澱粉誘導体を主体としたときにポリ乳酸重合体を含む生分解性ポリエ斯特との相溶性が良く透明性の優れたフィルムが開示されているが、良好な艶消し性を達成したフィルムについては全く開示されていない。

また、一般に主要成分となる樹脂との相容性の悪い第二の樹脂をブレンドした場合には、第二の樹脂は不均一な混合状態になり、得られるブレンド物は不透明となる。このようなブレンド状態の樹脂から成形したフィルム又はシートは、ある程度の艶消し性を有することははあるものの、脆いものとなってしまう。かかる樹脂からは、安定してフィルム又はシートを得ることは難しい場合が多く、特に薄いフィルムは得られ難くなる場合が多い。

[0006] 特許文献1:特許第3172559号公報

特許文献2:特開2002-200724号公報

特許文献3:特許第3175306号公報

特許文献4:特許第3138196号公報

特許文献5:特開2001-49003号公報

特許文献6:特表平8-502552号公報

特許文献7:特許第2742892号公報

特許文献8:特許第3008071号公報

特許文献9:特許第3055001号公報

特許文献10:特許第3154056号公報

特許文献11:特許第2939586号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、良好な製膜安定性を有し且つ艶消し性に優れたポリ乳酸系樹脂フィルム又はシートを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] ポリ乳酸系樹脂はガラス転移温度Tgが60°C付近にあり、常温においてガラス状態で硬質な樹脂であり、得られるフィルム又はシートはそのままでは表面光沢度(Gloss:45度)が100%を超える高光沢なフィルム又はシートとなるため、これを艶消し性の優れるフィルム又はシートにする事は従来技術では困難であった。

本発明者等は、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、粒子状物を含むポリ乳酸系樹脂組成物からなるフィルム又はシートであって、特定の表面光沢度を有するフィルム又はシートとすることで、良好な製膜安定性を有し且つ艶消し性に優れたポリ乳酸系樹脂フィルム又はシートとなることを見出し本発明を完成した。

第一に、ポリ乳酸系樹脂に化学変性澱粉及び可塑剤を特定の比率で混合し、しかも分散性の悪い化学変性澱粉を均一に分散させることによって斑のない良好な艶消し性と同時に製膜安定性を両立させることは従来技術では更に困難であった。本発明者等は、前記課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、ポリ乳酸系樹脂(A)と化学変性澱粉(B)と可塑剤(C)との特定の比率の混合物とすることで良好な製膜

安定性と艶消し性を有するフィルム又はシートとなることを見出し本発明を完成した。

第二に、ポリ乳酸系樹脂に生分解性を有する澱粉及び可塑剤を特定の比率で混合し、しかも分散性の悪い澱粉を均一に分散させることによって斑のない良好な艶消し性と同時に製膜安定性を両立させることは従来技術では更に困難であった。本発明者は、前記課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、ポリ乳酸系樹脂(A)と澱粉(E)と可塑剤(C)との特定の比率の混合物とすることで良好な製膜安定性と艶消し性を有するフィルム又はシートが得られることを見出し本発明を完成した。

第三に、ポリ乳酸系樹脂に微粒子ポリマーを特定の比率で混合し、しかも分散性が悪く二次凝集を起こしやすい微粒子ポリマーを均一に分散させることによって斑のない良好な艶消し性と同時に製膜安定性を両立させることは従来技術では更に困難であった。本発明者は、前記課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、ポリ乳酸系樹脂(A)と微粒子ポリマー(D)と必要によって可塑剤(C)も含む特定の比率の混合物とすることで良好な製膜安定性と艶消し性を有するフィルム又はシートとなることを見出し本発明を完成した。

第四に、ポリ乳酸系樹脂に無機フィラーを特定の比率で混合し、しかも分散性の悪い無機フィラーを均一に分散させることによって斑のない良好な艶消し性と同時に製膜安定性を両立させることは従来技術では更に困難であった。本発明者は、前記課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、ポリ乳酸系樹脂(A)と無機フィラー(F)とを含む特定の比率の混合物とすることで良好な製膜安定性と艶消し性を有するフィルム又はシートとなることを見出し本発明を完成した。

[0009] すなわち、本発明は下記の通りである。

- 1) 粒子状物を含むポリ乳酸系樹脂組成物を含んでなるフィルム又はシートであって、ASTM-D2457-70に準拠して測定した、少なくとも片面の表面光沢度(Gloss:45度)が60%以下である単層艶消しフィルム又はシート。
- 2) 粒子状物が化学変性澱粉(B)であり、ポリ乳酸系樹脂(A)55~97重量%、化学変性澱粉(B)2~30重量%及び可塑剤(C)1~15重量%の混合物を含んでなる1)に記載の単層艶消しフィルム又はシート。
- 3) 化学変性澱粉(B)が、澱粉エステル、澱粉エーテル、及びポリエステルグラフト重

合澱粉からなる群から選ばれる少なくとも1種の澱粉誘導体(b)を40重量%以上含む澱粉誘導体混合物である2)に記載の艶消しフィルム又はシート。

4) 澱粉誘導体(b)のガラス転移温度Tgが100～170°Cである3)に記載の艶消しフィルム又はシート。

5) フィルム又はシート中において、ポリ乳酸系樹脂(A)がマトリックスを形成しており、化学変性澱粉(B)がドメインを形成するミクロ相分離構造をとり、フィルム又はシートの幅方向に切った断面(TD断面と呼ぶ)において該化学変性澱粉(B)のドメイン全体の内、断面積の大きい方から数えて20%以内のドメインの断面積の平均値が200 00nm<sup>2</sup>以上である2)～4)のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシート。

6) 可塑剤(C)が、炭素数7個以下の脂肪族カルボン酸、炭素数7個以下の脂肪族ヒドロキシカルボン酸、及び炭素数7個以下の脂肪族アルコールからなる群から選ばれる2種以上の組合せから合成されたエステルである2)～5)のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシート。

7) 更に、平均粒径10 μ m以下の微粒子ポリマー(D)を、ポリ乳酸系樹脂(A)、化学変性澱粉(B)及び可塑剤(C)の合計100重量%に対して5重量%以下含む2)～6)のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシート。

8) 1)～7)のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシートを、表面光沢度60%以下の面が少なくとも1つの外表面になるように積層された多層の艶消しフィルム又はシート。

9) 粒子状物が澱粉(E)であり、ポリ乳酸系樹脂(A)45～97. 5重量%、澱粉(E)2～40重量%及び可塑剤(C)0. 5～15重量%の混合物を含んでなる1)に記載の単層艶消しフィルム又はシート。

10) フィルム又はシート中において、ポリ乳酸系樹脂(A)がマトリックスを形成しており、澱粉(E)がドメインを形成するミクロ相分離構造をとる9)に記載の艶消しフィルム又はシート。

11) 可塑剤(C)が、分子内に2個以上の水酸基を有し、且つ炭素数が10個以下である脂肪族多価アルコールを10～90重量%含む可塑剤混合物であることを特徴とする9)又は10)のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシート。

12) 更に、平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粒子ポリマー(D)を、ポリ乳酸系樹脂(A)、澱粉(E)及び可塑剤(C)の合計100重量%に対して5重量%以下含む9)～11)のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシート。

13) 9)～12)のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシートを、表面光沢度60%以下の面が少なくとも1つの外表面になるように積層された多層の艶消しフィルム又はシート。

14) 粒子状物が微粒子ポリマー(D)であり、ポリ乳酸系樹脂(A)70～99重量%と微粒子ポリマー(D)1～30重量%との混合物を含んでなる1)に記載の単層艶消しフィルム又はシート。

15) 粒子状物が微粒子ポリマー(D)であり、ポリ乳酸系樹脂(A)55～99重量%、微粒子ポリマー(D)1～30重量%及び可塑剤(C)を15重量%以下含む混合物を含んでなる1)に記載の単層艶消しフィルム又はシート。

16) 微粒子ポリマー(D)の平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である14)又は15)に記載の艶消しフィルム又はシート。

17) 可塑剤(C)が、脂肪族カルボン酸、脂肪族ヒドロキシカルボン酸、及び脂肪族アルコールからなる群から選ばれる2種以上の組合せから合成されたエステルである14)～16)のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシート。

18) 14)～17)のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシートを、表面光沢度60%以下の面が少なくとも1つの外表面になるように積層された多層の艶消しフィルム又はシート。

19) 粒子状物が無機フィラー(F)であり、ポリ乳酸系樹脂(A)70～99.5重量%と無機フィラー(F)0.5～30重量%との混合物を含んでなる1)に記載の艶消しフィルム又はシート。

20) 粒子状物が無機フィラー(F)であり、ポリ乳酸系樹脂(A)55～99.5重量%、無機フィラー(F)0.5～30重量%及び可塑剤(C)を15重量%以下含む混合物を含んでなる1)に記載の単層艶消しフィルム又はシート。

21) 無機フィラー(F)の平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である19)又は20)に記載の艶消しフィルム又はシート。

22) 可塑剤(C)が、脂肪族カルボン酸、脂肪族ヒドロキシカルボン酸及び脂肪族アルコールからなる群から選ばれる2種以上の組合せから合成されたエステルである19)～21)のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシート。

23) 更に、平均粒径10 μm以下の微粒子ポリマー(D)を、ポリ乳酸系樹脂(A)、無機フィラー(F)及び可塑剤(C)の合計100重量%に対して5重量%以下含む19)～22)のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシート。

24) 19)～23)のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシートを、表面光沢度60%以下の面が少なくとも1つの外表面になるように積層された多層の艶消しフィルム又はシート。

25) 1)～24)のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシートを製造する方法であって、該艶消しフィルム又はシートの少なくとも片面に対して非接着性である樹脂を選択し、該艶消しフィルム又はシートの少なくとも該片面と該非接着性樹脂層とを接触させ、該非接着性樹脂層を少なくとも1層含んで共押出フィルム又はシートを製膜し、その後に該非接着性樹脂層を剥がすことによって艶消しフィルム又はシートを得ることを含む上記方法。

26) 1)～24)のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシートを含んでなる包装用資材。

27) 1)～24)のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシートを含んでなる農業用資材。

28) 1)～24)のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシートを表面に積層してなる壁紙。

29) 1)～24)のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシートを表面に積層してなるスクリーン。

30) 1)～24)のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシートを表面に積層してなる室内装飾品。

31) 1)～24)のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシートを表面に積層してなる日用品、学用品、文具、又は手帳。

32) 1)～24)のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシートを表面に積層して

なる紙製品又は紙容器。

33) 1) ~ 24) のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシートを表面に積層してなる布製品、繊維製品又はテーブルクロス。

## 発明の効果

[0010] 本発明の艶消しフィルム又はシートは、第一に、ポリ乳酸系樹脂と化学変性澱粉と可塑剤を含んでなり、主要成分であるポリ乳酸系樹脂と化学変性澱粉とが生分解性を有するため、使用後に廃棄する際にも生分解時や廃棄燃焼時に不活性粒子による残渣が無いため、自然環境保護の観点から有利であり、且つ良好な製膜安定性を有し、単独か又は他素材と積層して用いられる。

本発明の艶消しフィルム又はシートは、第二に、ポリ乳酸系樹脂と澱粉と可塑剤からなり、主要成分であるポリ乳酸系樹脂と澱粉とが生分解性を有するため、使用後に廃棄する際にも生分解時や廃棄燃焼時に不活性粒子による残渣が無いため、自然環境保護の観点から有利であり、且つ良好な製膜安定性を有し、単独か又は他素材と積層して用いられる。

本発明の艶消しフィルム又はシートは、第三に、ポリ乳酸系樹脂と微粒子ポリマーと必要に応じて可塑剤からなり、主要成分であるポリ乳酸系樹脂が生分解性を有するため、使用後に廃棄する際にも廃棄燃焼時に不活性粒子による残渣が無いため、自然環境保護の観点から有利であり、且つ良好な製膜安定性を有し、単独か又は他素材と積層して用いられる。

本発明の艶消しフィルム又はシートは、第四に、ポリ乳酸系樹脂と無機フィラーと必要に応じて可塑剤からなり、主要成分であるポリ乳酸系樹脂が生分解性を有するため、使用後に廃棄する際にも自然環境保護の観点から有利であり、且つ良好な製膜安定性を有し、単独か又は他素材と積層して用いられる。

より具体的には、本発明の艶消しフィルム又はシートは、包装用資材や農業用資材に艶消し性を付与する効果、また、壁紙、スクリーン、室内装飾品、日用品、学用品、文具、手帳、紙製品及び紙容器、布製品、繊維製品又はテーブルクロス等に光沢を抑えて高級で落ち着いた外観を付与する効果、汚れ防止や防水性の機能を付与する効果がある。

## 発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下、本発明について、特にその好ましい態様を中心に、具体的に説明する。

第一に、ポリ乳酸系樹脂と化学変性澱粉と可塑剤からなる本発明の艶消しフィルム又はシートについて説明する。

この艶消しフィルム又はシートは、最終的に微生物によって分解されるポリ乳酸系樹脂(A)と化学変性澱粉(B)と可塑剤(C)との混合物を主体とする。本発明の艶消しフィルム又はシートを得るために、ポリ乳酸系樹脂(A)と化学変性澱粉(B)と可塑剤(C)の混合物の重量割合(合計100%)は、ポリ乳酸系樹脂(A)が55~97重量%、化学変性澱粉(B)が2~30重量%、可塑剤(C)が1~15重量%の範囲内であることが必要である。好ましくは、ポリ乳酸系樹脂(A)が63~94重量%、化学変性澱粉(B)が4~25重量%、可塑剤(C)が2~12重量%の範囲内であり、更に好ましくは、ポリ乳酸系樹脂(A)が67~89重量%、化学変性澱粉(B)が8~22重量%、可塑剤(C)が3~11重量%の範囲内であり、特に好ましくは、ポリ乳酸系樹脂(A)が70~86重量%、化学変性澱粉(B)が9~20重量%、可塑剤(C)が4~10重量%の範囲内である。ポリ乳酸系樹脂(A)の割合が55重量%未満では得られるフィルム又はシートの機械物性が劣り、フィルム又はシートが脆くなり製膜安定性が低下する傾向にあり、97重量%を超えると化学変性澱粉(B)が2~30重量%、可塑剤(C)が1~15重量%の範囲内の組成は得られなくなる。また、化学変性澱粉(B)が2重量%未満では艶消し性が劣り、ASTM-D2457-70に準拠して測定した表面光沢度(グロス:45度)が60%を超えるフィルムとなり、化学変性澱粉(B)が30重量%を超えるとフィルムが脆くなり安定して製膜出来ない傾向にある。また、可塑剤(C)が1重量%未満になると、フィルム又はシートの柔軟性が低下して、エンボス加工等の凹凸のあるラミネート製品を生産する際に、フィルム又はシートが凹凸に追随せずに凹凸転写性が悪くなる傾向、基材との密着性が悪くなる傾向及び艶消し性が劣る傾向がある。可塑剤(C)が15重量%を超えるとフィルム又はシート表面が軟化し過ぎて製膜後のフィルム又はシートがブロッキングを起こし易くなる。

[0012] 本発明で用いられるポリ乳酸系樹脂(A)とは、ポリ乳酸単独重合体及び乳酸単体量单位を50重量%以上含有する共重合体であって、ポリ乳酸単独重合体、又は乳

酸と他のヒドロキシカルボン酸及びラクトン類からなる群から選ばれる化合物との共重合体である。乳酸単量体単位の含有量が50重量%未満の場合、フィルムの耐熱性及び透明性が低下する傾向にある。好ましくはポリ乳酸単独重合体及び乳酸単量体単位を80重量%以上含む共重合体又はそれら共重合体の混合物であり、更に好ましくは、ポリ乳酸単独重合体及び乳酸単量体単位を90重量%以上含む共重合体又はそれら共重合体の混合物である。

乳酸には光学異性体として、L-乳酸とD-乳酸が存在し、それらが重合してできるポリ乳酸には、D-乳酸単位が約10%以下でL-乳酸単位が約90%以上、又はL-乳酸単位が約10%以下でD-乳酸単位が約90%以上であるポリ乳酸で、光学純度が約80%以上の結晶性ポリ乳酸と、D-乳酸単位が10%～90%でL-乳酸単位が90%～10%であるポリ乳酸で、光学純度が約80%以下の非晶性ポリ乳酸とがあることが知られている。本発明で用いるポリ乳酸系樹脂(A)は特に好ましくは、光学純度が85%以上の結晶性ポリ乳酸単独、又は光学純度が85%以上の結晶性ポリ乳酸と光学純度が80%以下の非晶性ポリ乳酸とからなる混合物である。

[0013] 乳酸との共重合成分として用いられる単量体として、ヒドロキシカルボン酸として、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等が挙げられる。また、脂肪族環状エステルとして、グリコリド、ラクチド、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン及びこれらにメチル基などの種々の基が置換したラクトン類が挙げられる。また、ジカルボン酸として、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等、多価アルコールとしては、ビスフェノール／エチレンオキシド付加反応物などの芳香族多価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、グリセリン、ソルビタン、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族多価アルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのエーテルグリコール等が挙げられる。

ポリ乳酸系樹脂(A)の重合方法としては、縮合重合法、開環重合法などの公知の方法を採用できる。また、ポリイソシアネート、ポリエポキシ化合物、酸無水物、多官

能酸塩化物などの結合剤を使用して分子量を増大する方法を用いることもできる。

ポリ乳酸系樹脂(A)の重量平均分子量は10,000～1,000,000の範囲が好ましい。分子量が10,000未満ではフィルムの機械的物性が不十分となる傾向があり、1,000,000を超えると溶融粘度が高くなり、通常の加工機械では物性の安定したフィルムが得られにくい。

[0014] 本発明で用いられる化学変性澱粉(B)とは、破壊化澱粉、澱粉エステル、澱粉エーテル、及びポリエステルグラフト重合澱粉からなる群から選ばれる少なくとも1種の澱粉誘導体(b)を含む澱粉誘導体混合物であり、好ましくは澱粉エステル、澱粉エーテル、及びポリエステルグラフト重合澱粉からなる群から選ばれる少なくとも1種の澱粉誘導体(b)を40重量%以上含む澱粉誘導体混合物であり、更に好ましくは澱粉エステル、澱粉エーテル、及びポリエステルグラフト重合澱粉からなる群から選ばれる少なくとも1種の澱粉誘導体(b)を60重量%以上含む澱粉誘導体混合物であり、特に好ましくは澱粉エステル、澱粉エーテル、及びポリエステルグラフト重合澱粉からなる群から選ばれる少なくとも1種の澱粉誘導体(b)である。また、化学変性澱粉(B)は、未変性の澱粉(E)に比べて、ポリ乳酸系樹脂(A)に分散し易く、均一な艶消し性と製膜安定性を有するフィルムが得られやすく、また、未変性の澱粉(E)に比べて吸湿性が低いため、ポリ乳酸系樹脂(A)に混合して得られたフィルムは汚れ防止性に優れ好ましい。

[0015] 本発明で用いられる化学変性澱粉(B)において、澱粉誘導体(b)の押出加工性及び成形性を改良する目的、及び得られた成形品の強度、伸び、柔軟性などの物性を改良する目的で澱粉誘導体(b)と混合される樹脂としては、特に限定はないが、澱粉誘導体(b)の押出加工性を改良するという点で熱可塑性の樹脂が好ましく、また、柔軟性を付与する意味ではガラス転移温度Tgが10℃以下の樹脂が好ましく、ポリ乳酸系樹脂(A)、及び澱粉誘導体(b)の生分解性を有効活用する点では生分解性の樹脂が好ましい。澱粉誘導体(b)に混合されて澱粉誘導体混合物を形成する樹脂として、より好ましいものは、ガラス転位温度Tgが10℃以下の生分解性ポリエステル(d)である。

該澱粉誘導体(b)は、アミロース(線状重合体)とアミロペクチン(分岐状重合体)の

混合物である多様な種類の澱粉(分子式( $C_6H_{10}O_5)_n$ )、例えば、コーンスター、ポテトスター、タピオカ澱粉、米澱粉、小麦澱粉、カッサバ澱粉等から誘導される。破壊化澱粉は、多様な可塑剤又は水の存在下で80～210℃程度の高温下の熱処理と剪断条件のもとで成分が吸熱転移を受けて澱粉顆粒の分子の乱れを起こすことによって得られる。また、澱粉エステル、澱粉エーテル、又はポリエステルグラフト重合澱粉は、破壊化澱粉、多様な酸無水物、有機酸、酸塩化物、ケテン、又は他のエステル化・エーテル化試薬を用いて調製されたものであり、該澱粉エステルとしては、高置換度エステル化澱粉、エステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉、エステル化ポリエステルグラフト重合澱粉が挙げられ、該澱粉エーテルとしては、高置換度エーテル化澱粉、エーテル化ビニルエステルグラフト重合澱粉、エーテル化ポリエステルグラフト重合澱粉が挙げられ、熱可塑性のものである。

[0016] 本発明で用いられる澱粉誘導体(b)として特に好ましく用いられるものとしては、例えば、特表平8-507101号公報や特許第3154056号公報に開示されているような飽和・不飽和脂肪酸類や芳香族カルボン酸類を用いて炭素数2～24の炭化水素含有基(アシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルキレン基、アリール基等)により澱粉分子上の反応性水酸基の水素が置換(エステル化)された、置換度が0.4～2.5DSの高置換度エステル化澱粉；特表平8-507101号公報に開示されているような炭素数2～18の飽和・不飽和脂肪酸類や芳香族カルボン酸類によるエステル化と共にこれらのポリビニルエステルがグラフト化されたエステル化置換度が0.1～2.8DSでグラフト化率が50重量%以下のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉；特許第2742892号公報に開示されているような炭素数2～18の飽和・不飽和脂肪酸類や芳香族カルボン酸類によるエステル化と共に環員数4～12のラクトン開環重合体の末端水酸基が略エステル封鎖されたポリエステルがグラフト化されたエステル化置換度が0.1～3.0MSでグラフト化分子置換度が0.1～20MSのエステル化ポリエステルグラフト重合澱粉；等が挙げられ、上記の内で比較的に押出加工性が良いとされている。

ここで、DS値とは、澱粉誘導体のエステル化・エーテル化度を示し、澱粉誘導体の反応性水酸基(3個:2, 3, 及び6(又は4)位)のグルコース残基1個当たりの置換水酸

基(グラフト化末端水酸基を含む)の数(平均値)である(DS=3のとき反応性水酸基の封鎖率(置換割合)は100%となる)。MS値とは、式{(グラフト化ラクトン重量)/ラクトン分子量/(仕込み澱粉重量/澱粉分子量)}で表される値である。

[0017] 本発明に用いられる澱粉誘導体(b)のガラス転移温度Tgは、好ましくは100~170°Cであり、より好ましくは110~150°Cであり、特に好ましくは115~140°Cの範囲である。用いられる澱粉誘導体(b)のガラス転移温度Tgが100°C未満では艶消し効果が減少する傾向にあり、Tgが170°Cを超えると押出加工性が低下し、澱粉誘導体(b)の吸湿性が急増して良好なフィルムが得られ難い傾向にある。

本発明で好ましく用いられる、ガラス転移温度Tgが10°C以下である生分解性ポリエステル(d)とは、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールを主成分として重縮合した脂肪族ポリエステル、環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステル、合成系脂肪族ポリエステル、菌体内で生合成されるポリ(ヒドロキシアルカン酸)などの脂肪族ポリエステル、及びこれらの生分解性ポリエステルの一部が生分解性を失わない範囲で芳香族化合物に置換された構造を持つ脂肪族芳香族ポリエステルからなる群から選ばれた少なくとも1種であり、示差走査熱量測定(JIS-K-7121)でのガラス転移温度Tgが好ましくは10°C以下、より好ましくは0°C以下、更に好ましくは、-20°C以下の生分解性ポリエステル1種又は2種以上からなるポリマー組成物である。生分解性ポリエステル(d)のTgが10°Cを超えると得られるフィルムの柔軟性、加工性向上の効果を発現しない場合がある。

[0018] 脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールを主成分として重縮合した脂肪族ポリエステルとしては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族カルボン酸(生分解性を妨げない範囲で、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族カルボン酸を含んでもよい)の中から選ばれた1種以上と、エチレングリコール、1, 3-プロピオングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等の脂肪族ジオールの中から選ばれた1種以上の重縮合物が例として挙げられる。環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステルとしては、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン等の環状モノマーの中から1種以上選んだ開環重合体が例として挙げられる。合成系脂肪族ポリエ

ステルとしては、無水コハク酸とエチレンオキシド、プロピレンオキシド等の環状酸無水物とオキシラン類の共重合体が例として挙げられる。

また、菌体内で生合成されるポリ(ヒドロキシアルカン酸)としては、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸)、ポリ(3-ヒドロキシプロピオン酸)、ポリ(3-ヒドロキシ吉草酸)、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸-3-ヒドロキシ吉草酸)共重合体、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸-3-ヒドロキシヘキサン酸)共重合体、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸-3-ヒドロキシプロピオン酸)共重合体、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸-4-ヒドロキシ酪酸)共重合体、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸-3-ヒドロキシオクタン酸)共重合体、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸-3-ヒドロキシデカン酸)共重合体等が例として挙げられる。また、脂肪族芳香族ポリエステルとしては、ポリブチレンコハク酸フタル酸共重合体、ポリエチレンコハク酸フタル酸共重合体、ポリブチレンアジピン酸フタル酸共重合体、ポリエチレンアジピン酸フタル酸共重合体、ポリエチレングルタル酸テレフタル酸共重合体、ポリブチレングルタル酸テレフタル酸共重合体、ポリブチレンコハク酸アジピン酸フタル酸共重合体などが例として挙げられる。

ガラス転移温度Tgが10°C以下の生分解性ポリエステル(d)として本発明で特に好ましく用いられるものは、上記の内で炭素数2個から10個の脂肪族ジカルボン酸と炭素数2個から10個の脂肪族ジオールを主成分として重縮合した脂肪族ポリエステルである。その具体例としては、ポリエチレンアジペート、ポリプロピレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキセンアジペート、ポリブチレングルタレート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート等が挙げられる。

[0019] 生分解性ポリエステル(d)の重合方法としては、直接法、間接法などの公知の方法を採用できる。直接法では、例えば、脂肪族ジカルボン酸成分として上記ジカルボン酸化合物又はその酸無水物又は誘導体を選択し脂肪族ジオール成分として上記ジオール化合物又はその誘導体を選択して重縮合を行う方法で、重縮合に際して発生する水分を除去しながら高分子量物を得ることができる。間接法では、直接法により重縮合されたオリゴマーに少量の鎖延長剤、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物を添加して高分子量物を得ることができる。

生分解性ポリエステル(d)の重量平均分子量は、2万~50万の範囲が好ましく、更

に好ましくは重量平均分子量5万～25万の範囲である。分子量が2万より小さいと澱粉誘導体(b)とブレンドされて得られたフィルムにおいて機械的強度、衝撃強度等の実用物性が劣る場合があり、分子量が50万を超えると成形加工性に劣る場合がある。

[0020] 本発明で用いられる可塑剤(C)としては、当業界で一般に用いられているものから選択使用でき、樹脂組成物に15重量%程度添加してもプリードアウトしないもの、人体に対して無害、安全な物質が好ましい。可塑剤の例としては、フタル酸エステル、脂肪族二塩基酸エ斯特ル、ヒドロキシ多価カルボン酸エ斯特ル、多価アルコールエ斯特ル、脂肪酸エ斯特ル、リン酸エ斯特ル、エポキシ系可塑剤などがある。より好ましい可塑剤としては、脂肪族二塩基酸エ斯特ル、ヒドロキシ多価カルボン酸エ斯特ル、多価アルコールエ斯特ル、脂肪酸エ斯特ル、エポキシ系可塑剤であり、更に好ましくは炭素数7個以下の脂肪族カルボン酸と炭素数7個以下の脂肪族ヒドロキシカルボン酸と炭素数7個以下の脂肪族アルコールからなる群から選ばれる2種以上の組合せからなるエ斯特ルであり、特に好ましくは、炭素数6個以下の脂肪族カルボン酸と炭素数6個以下の脂肪族ヒドロキシカルボン酸と炭素数6個以下の脂肪族アルコールからなる群から選ばれる2種以上の組合せからなるエ斯特ルである。

フタル酸エ斯特ルの例としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチルなどがある。

脂肪族二塩基酸の例としてはコハク酸ジイソデシル、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジイソデシル、アゼライン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル等がある。

ヒドロキシ多価カルボン酸エ斯特ルの例としては、アセチルクエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリー-2-エチルヘキシル、クエン酸トリブチル等がある。

多価アルコールエ斯特ルの例としては、グリセリントリアセテート、グリセリントリブチレート、アセチル化モノグリセライド系可塑剤、ジエチレングリコールジベンゾエート、ジペンタエリスリトールヘキサエステル、ペンタエリスリトールエステル等がある。

脂肪酸エ斯特ルの例としては、オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル、塩素化脂肪酸メチル、アジピン酸エーテル・エステル等がある。

リン酸エステルの例としては、リン酸トリオクチル、リン酸トリクロロエチル等がある。エポキシ可塑剤の例としては、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル等がある。

[0021] 本発明の艶消しフィルム又はシートは、光沢計( ASTM-D2457-70)で測定した、少なくとも片面の表面の光沢度(Gloss:45度)が60%以下であることが必要である。より好ましくは、表面の光沢度(Gloss:45度)が30%以下のフィルム又はシートであり、更に好ましくは20%以下であり、特に好ましくは10%以下のフィルム又はシートである。光沢度が60%を超えるフィルム又はシートは艶消し性に劣るフィルム又はシートとなる。

加えて、本発明の艶消しフィルム又はシート中において、ポリ乳酸系樹脂(A)がマトリックスを形成し、化学変性澱粉(B)がドメインを形成するミクロ相分離構造をとり、フィルム又はシートの幅方向に切った断面(TD断面と呼ぶ)において該化学変性澱粉(B)のドメイン全体の内、断面積の大きい方から数えて20%以内のドメインの断面積の平均値が $20000\text{nm}^2$ (平方ナノメートル)以上であることが好ましい。更に好ましくは該化学変性澱粉(B)のドメイン全体の内、断面積の大きい方から数えて20%以内のドメインの断面積の平均値が $30000\text{nm}^2$ 以上であり、特に好ましくは該化学変性澱粉(B)のドメインの全体の内、断面積の大きい方から数えて20%以内のドメインの断面積の平均値が $40000\text{nm}^2$ 以上であるフィルム又はシートである。

該化学変性澱粉(B)のドメイン全体の内、断面積の大きい方から数えて20%以内のドメインの断面積の平均値が $20000\text{nm}^2$ 未満のフィルム又はシートでは良好な艶消し性を有するフィルム又はシートが得られ難い。フィルム又はシートのTD断面において該化学変性澱粉(B)のドメイン全体の内、断面積の大きい方から数えて20%以内のドメインの断面積の平均値を $20000\text{nm}^2$ 以上にするには、該化学変性澱粉(B)の構造と組成により変化するため、限定はできないが使用される澱粉誘導体(b)のTgが高い方が平均断面積を大きくできる。

好ましいミクロ相分離構造の例としては、ポリ乳酸系樹脂(A)からなるマトリックス中で化学変性澱粉(B)からなる棒状又は板状のドメインがフィルムMD方向(フィルムの長手方向)に、長さが $1\text{--}20\mu\text{m}$ 以上で、幅が $1\text{--}3\mu\text{m}$ 程度、厚さが $50\text{--}500\text{nm}$

程度の棒状又は板状のドメインを形成している。ここで、板状のドメインとは平面板状のみでなく曲面状の板状ドメイン、3次元的にねじれた曲面板状ドメイン及びこれらが部分的に折れ曲がった形のものを含み、棒状ドメインとは直線状のみでなく、曲線状の棒状ドメイン、3次元的にねじれた曲線状の棒状ドメイン及びこれらの棒状ドメインが部分的に折れ曲がった形のものも含むものである。

後述の方法でフィルムのTD断面を電子顕微鏡写真で観察した場合、例えば図2のように楕円形又は太い線状に見える黒い部分が化学変性澱粉(B)からなる板状ドメインは棒状ドメインのTD断面であり、これを取り巻く白い部分がポリ乳酸系樹脂(A)からなるマトリックスである。また、同一サンプルから得られたTD断面とフィルムの長手方向にフィルム表面に垂直に切った断面(MD断面と呼ぶ)の電子顕微鏡写真が図2と図3、及び図5と図6に示されており、それらから化学変性澱粉(B)のドメインがポリ乳酸系樹脂(A)からなるマトリックス中で棒状又は板状のドメインを形成していることが分かる。

[0022] 本発明の艶消しフィルム又はシートは、平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粒子ポリマー(D)を、ポリ乳酸系樹脂(A)、化学変性澱粉(B)及び可塑剤(C)の合計100重量%に対して、0.05重量%以上5重量%以下で含むことが好ましい。微粒子ポリマーを添加することで、フィルム又はシートの疎水性、撥水性などの性能を向上し、また、フィルム又はシートの表面硬度を向上できるので好ましい。より好ましくは、平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粒子ポリマーで、シリコーン樹脂、シリコーンゴム、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)樹脂、スチレン樹脂、ジビニルベンゼン樹脂、ポリアセタール樹脂、アクリル樹脂、酢酸セルロース樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ナイロン樹脂からなる群から選択された微粒子ポリマーを少なくとも1種含むことである。特に好ましくは、平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粒子ポリマーで、シリコーン樹脂、シリコーンゴム、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)樹脂、スチレン樹脂、ジビニルベンゼン樹脂、ポリアセタール樹脂、アクリル樹脂、酢酸セルロース樹脂からなる群から選択された微粒子ポリマーを少なくとも1種含むことである。微粒子ポリマーの平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ を超えると薄いフィルムに欠陥が生じて製膜安定性が低下する傾向にある。また、微粒子ポリマー(D)の含量がポリ乳酸系樹脂(A)、化学変性澱粉(B)及び可

塑剤(C)の合計100重量%に対して0.05重量%未満では微粒子ポリマー(D)添加の効果が得られず、5重量%を超えるとポリ乳酸系樹脂(A)、化学変性澱粉(B)及び可塑剤(C)からなる樹脂ブレンド物への相容性から微粒子ポリマー(D)が凝集を起こし易くなる傾向がある。

なお、本発明の艶消しフィルム又はシートに使用する原料樹脂としては、上記したバージン原料以外に該樹脂製膜時に発生するトリム屑等を再度加工してペレット化、又は微粉化したリサイクル原料を単独で、又は該バージン原料に混入して使用することができる。

[0023] 第二に、ポリ乳酸系樹脂と澱粉と可塑剤からなる本発明の艶消しフィルム又はシートについて説明する。

本発明の艶消しフィルム又はシートは、最終的に微生物によって分解されるポリ乳酸系樹脂(A)と澱粉(E)と可塑剤(C)との混合物を主体とする。本発明の艶消しフィルム又はシートを得るために、ポリ乳酸系樹脂(A)と澱粉(E)と可塑剤(C)の混合物の重量割合(合計100%)は、ポリ乳酸系樹脂(A)が45~97.5重量%、澱粉(E)が2~40重量%、可塑剤(C)が0.5~15重量%の範囲内であることが必要である。好ましくは、ポリ乳酸系樹脂(A)が53~95重量%、澱粉(E)が4~35重量%、可塑剤(C)が1~12重量%の範囲内であり、更に好ましくは、ポリ乳酸系樹脂(A)が59~90重量%、澱粉(E)が8~30重量%、可塑剤(C)が2~11重量%の範囲内であり、特に好ましくは、ポリ乳酸系樹脂(A)が65~86重量%、澱粉(E)が9~25重量%、可塑剤(C)が4~10重量%の範囲内である。ポリ乳酸系樹脂(A)の割合が45重量%未満では得られるフィルム又はシートの機械物性が劣り、フィルム又はシートが脆くなり製膜安定性が低下する傾向にあり、97.5重量%を超えると澱粉(E)が2~40重量%、可塑剤(C)が0.5~15重量%の範囲内の組成は得られなくなる。

また、澱粉(E)が2重量%未満では艶消し性が劣り、ASTM-D2457-70に準拠して測定した表面光沢度(グロス:45度)が60%を超えるフィルムとなり、澱粉(E)が40重量%を超えるとフィルムが脆くなり安定して製膜出来ない傾向にある。また、可塑剤(C)が0.5重量%未満になると、澱粉(E)のポリ乳酸系樹脂(A)への分散性が悪くなり均一で製膜安定性の良いフィルムが得られ難く、フィルム又はシートの柔軟性

が低下して、エンボス加工等の凹凸のあるラミネート製品を生産する際にフィルム又はシートが凹凸に追随せずに凹凸転写性が悪くなる傾向、基材との密着性が悪くなる傾向及び艶消し性が劣る傾向があり、可塑剤(C)が15重量%を超えるとフィルム又はシート表面が軟化し過ぎて製膜後のフィルム又はシートがプロッキングを起こし易くなる。

[0024] 本発明で用いられる澱粉(E)は、株式会社エヌ・ティー・エス発行の植物代謝工学ハンドブックの第40～43頁に述べられているように、緑色植物の光合成反応によって生産されるバイオマスの一つである。これは多くの植物の種子、根、塊茎などの組織に貯蔵される物質であり、植物界に広く分布し、特に米、麦、トウモロコシなどの穀類、馬鈴薯、サツマイモ、キャッサバなどのイモ類の貯蔵組織に大量蓄積され、古来より人類を始め多くの動物の食料となって来た物質である。澱粉には、アミロース(線状重合体)とアミロペクチン(分岐状重合体)の混合物である多様な種類の澱粉(分子式 $(C_6H_{10}O_5)_n$ )、例えば、コーンスター、ポテトスター、タピオカ澱粉、米澱粉、小麦澱粉、カッサバ澱粉等が含まれる。

[0025] 本発明で用いられる可塑剤(C)は、当業界で一般に用いられているものから選択使用でき、樹脂組成物に15重量%程度添加してもブリードアウトしないもの、人体に対して無害、安全な物質が好ましい。可塑剤の例としては、フタル酸エステル、脂肪族二塩基酸エステル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、多価アルコールエステル、脂肪酸エステル、リン酸エステル、エポキシ系可塑剤、脂肪族多価アルコールなどがある。より好ましい可塑剤としては、脂肪族二塩基酸エステル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、多価アルコールエステル、脂肪酸エステル、エポキシ系可塑剤、脂肪族多価アルコールであり、更に好ましくは、澱粉との相容性の良い脂肪族多価アルコール、脂肪族多価アルコールと他の可塑剤との混合物である。特に好ましくは、分子内に2個以上の水酸基を有し、且つ炭素数が10個以下である脂肪族多価アルコール10～90重量%と他の可塑剤90～10重量%とからなる混合物であり、更に特に好ましくは、分子内に3個以上の水酸基を有し、且つ炭素数が10個以下である脂肪族多価アルコール10～90重量%と他の可塑剤90～10重量%との混合物である。脂肪族多価アルコールが10重量%未満では、澱粉の分散性が低下する傾向にあ

り、90重量%を超えると脂肪族多価アルコールがブリードアウトし易くなる傾向がある。

フタル酸エステルの例としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチルなどがある。

脂肪族二塩基酸の例としてはコハク酸ジイソデシル、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジイソデシル、アゼライン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル等がある。

ヒドロキシ多価カルボン酸エステルの例としては、アセチルクエン酸トリプチル、アセチルクエン酸トリー-2-エチルヘキシル、クエン酸トリプチル等がある。

多価アルコールエステルの例としては、グリセリントリアセテート、グリセリントリブチレート、アセチル化モノグリセリド系可塑剤、ジエチレングリコールジベンゾエート、ジベンタエリスリトールヘキサエステル、ペンタエリスリトールエステル等がある。

脂肪酸エステルの例としては、オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル、塩素化脂肪酸メチル、アジピン酸エーテル・エステル等がある。

リン酸エステルの例としては、リン酸トリオクチル、リン酸トリクロロエチル等がある。エポキシ可塑剤の例としては、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル等がある。

脂肪族多価アルコールの例としては、分子内に水酸基を2個もつ多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール等があり、分子内に水酸基を3個以上もつ多価アルコールとしては、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、トリメチロールプロパンなどがあるが、特に好ましくはグリセリンである。

[0026] 本発明の艶消しフィルム又はシートは、光沢計(ASTM-D2457-70)で測定した、少なくとも片面の表面の光沢度(Gloss:45度)が60%以下であることが必要である。より好ましくは、表面の光沢度(Gloss:45度)が30%以下のフィルム又はシートであり、更に好ましくは20%以下であり、特に好ましくは10%以下のフィルム又はシートである。光沢度が60%を超えるフィルム又はシートは艶消し性に劣るフィルム又はシートとなる。

加えて、本発明の艶消しフィルム又はシート中においてポリ乳酸系樹脂(A)がマトリ

ックスを形成し、澱粉(E)がドメインを形成するミクロ相分離構造をとることが好ましい。更に好ましくは、フィルム又はシートの幅方向に切った断面(TD断面と呼ぶ)において該澱粉(E)のドメイン全体の内、断面積の大きい方から数えて20%以内のドメインの断面積の平均値が $20000\text{nm}^2$ 以上であることが好ましい。更に好ましくは該澱粉(E)のドメイン全体の内、断面積の大きい方から数えて20%以内のドメインの断面積の平均値が $30000\text{nm}^2$ 以上であり、特に好ましくは該澱粉(E)のドメインの全体の内、断面積の大きい方から数えて20%以内のドメインの断面積の平均値が $40000\text{nm}^2$ 以上であるフィルム又はシートである。

該澱粉(E)のドメイン全体の内、断面積の大きい方から数えて20%以内のドメインの断面積の平均値が $20000\text{nm}^2$ 未満のフィルム又はシートでは良好な艶消し性を有するフィルム又はシートが得られ難い。フィルム又はシートのTD断面において該澱粉(E)のドメイン全体の内、断面積の大きい方から数えて20%以内のドメインの断面積の平均値を $20000\text{nm}^2$ 以上にするには、該澱粉(E)の構造と組成により変化するため、限定はできないが、使用される可塑剤(C)を澱粉と相容性の良い可塑剤から選択することが好ましい。

また、好ましいミクロ相分離構造の例としては、ポリ乳酸系樹脂(A)からなるマトリックス中で澱粉(E)からなるドメインが球状、棒状又は板状のドメインを形成しているものである。球状のドメインとは、真球状のみでなく、球が長く伸びた楕円体形状のドメインを含む。板状のドメインとは平面板状のみでなく曲面状の板状ドメイン、3次元的にねじれた曲面板状ドメイン、及びこれらが部分的に折れ曲がった形のものを含む。棒状ドメインとは直線状のみでなく、曲線状の棒状ドメイン、3次元的にねじれた曲線状の棒状ドメイン及びこれらの棒状ドメインが部分的に折れ曲がった形のものも含む。

[0027] 本発明の艶消しフィルム又はシートは、平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の微粒子ポリマー(D)を、ポリ乳酸系樹脂(A)、澱粉(E)及び可塑剤(C)の合計100重量%に対して、0.05重量%以上5重量%以下で含むことが好ましい。微粒子ポリマーを添加することで、フィルム又はシートの疎水性、撥水性などの性能を向上し、また、フィルム又はシートの表面硬度を向上できるので好ましい。より好ましくは、平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の微

粒子ポリマーで、シリコーン樹脂、シリコーンゴム、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)樹脂、ステレン樹脂、ジビニルベンゼン樹脂、ポリアセタール樹脂、アクリル樹脂、酢酸セルロース樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ナイロン樹脂からなる群から選択された微粒子ポリマーを少なくとも1種含むことである。特に好ましくは、平均粒径が5μm以下の微粒子ポリマーで、シリコーン樹脂、シリコーンゴム、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)樹脂、ステレン樹脂、ジビニルベンゼン樹脂、ポリアセタール樹脂、アクリル樹脂、酢酸セルロース樹脂からなる群から選択された微粒子ポリマーを少なくとも1種含むことである。微粒子ポリマーの平均粒径が10μmを超えると薄いフィルムに欠陥が生じて製膜安定性が低下する傾向にある。また、微粒子ポリマー(D)の含量がポリ乳酸系樹脂(A)、澱粉(E)及び可塑剤(C)の合計100重量%に対して0.05重量%未満では微粒子ポリマー(D)添加の効果が得られず、5重量%を超えるとポリ乳酸系樹脂(A)、澱粉(E)及び可塑剤(C)からなる樹脂ブレンド物への相容性の観点から微粒子ポリマー(D)が凝集を起こし易くなる傾向がある。

なお、本発明の艶消しフィルム又はシートに使用する原料樹脂としては、上記したバージン原料以外に該樹脂製膜時に発生するトリム屑等を再度加工してペレット化、又は微粉化したリサイクル原料を単独で、又は該バージン原料に混入して使用することができる。

[0028] 第三に、ポリ乳酸系樹脂と微粒子ポリマーからなる本発明の艶消しフィルム又はシートについて説明する。

本発明の艶消しフィルム又はシートは、最終的に微生物によって分解されるポリ乳酸系樹脂(A)と微粒子ポリマー(D)とを含む混合物を主体とする。本発明の艶消しフィルム又はシートを得るために、ポリ乳酸系樹脂(A)と微粒子ポリマー(D)との混合物の重量割合(合計100%)は、ポリ乳酸系樹脂(A)が70～99重量%、微粒子ポリマー(D)が1～30重量%の範囲内であることが必要である。好ましくは、ポリ乳酸系樹脂(A)が55～98.9重量%、微粒子ポリマー(D)が1～30重量%、可塑剤(C)が0.1～15重量%の範囲内であり、より好ましくは、ポリ乳酸系樹脂(A)が63～96.5重量%、微粒子ポリマー(D)が3～25重量%、可塑剤(C)が0.5～12重量%の範囲内であり、更に好ましくは、ポリ乳酸系樹脂(A)が67～95重量%、微粒子ポリマー

(D)が5～22重量%、可塑剤(C)が1～11重量%の範囲内であり、特に好ましくは、ポリ乳酸系樹脂(A)が70～91重量%、微粒子ポリマー(D)が7～20重量%、可塑剤(C)が2～10重量%の範囲内である。ポリ乳酸系樹脂(A)の割合が70重量%未満では得られるフィルム又はシートの機械物性が劣り、フィルム又はシートが脆くなり製膜安定性が低下する傾向にあり、99重量%を超えると微粒子ポリマー(D)が1～30重量%の範囲内の組成は得られなくなる。

また、微粒子ポリマー(D)が1重量%未満では艶消し性が劣り、ASTM-D2457-70に準拠して測定した表面光沢度(グロス:45度)が60%を超えるフィルムとなり、微粒子ポリマー(D)が30重量%を超えるとフィルムが脆くなり安定して製膜できない傾向があり、フィルム又はシートの柔軟性が低下して、エンボス加工等の凹凸のあるラミネート製品を生産する際にフィルム又はシートが凹凸に追随せずに凹凸転写性が悪くなる傾向があり、基材との密着性が悪くなる傾向がある。また、可塑剤(C)が15重量%を超えるとフィルム又はシート表面が軟化し過ぎて製膜後のフィルム又はシートがブロッキングを起こし易くなる。

[0029] 本発明で用いられるポリ乳酸系樹脂(A)とは、前述の通りである。

本発明で用いられる微粒子ポリマー(D)とは、株式会社シーエムシー発行の「超微粒子ポリマーの最先端技術」の第257～259頁に書かれているように、合成ポリマー、天然ポリマー、カプセル化粉末、複合粉末などからなる微粒子ポリマーであり、具体的な例としては第283～294頁、第6章 微粒子ポリマー製品一覧に書かれている微粒子ポリマーのようなものである。即ち、スチレン樹脂、ジビニルベンゼン樹脂、フェノール樹脂、シリコーンゴム、シリコーン樹脂、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン／アクリル酸樹脂、メチルメタクリレート(MMA)樹脂、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、ウレタン樹脂、酢酸セルロース樹脂、セルロース、スチレン／アクリル樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ベンゾグアナミン／メラミン樹脂、メラミン樹脂、n-ブチルアクリレート樹脂、尿素樹脂、ナイロン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、及びその他エンジニアリング樹脂、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルスルホン

樹脂、ポリエーテルイミド樹脂などの樹脂から得られる微粒子ポリマーである。

[0030] 本発明で用いられる微粒子ポリマー(E)は、好ましくは、1)ガラス転移温度Tgが60°C以上、又は2)融点Tmが100°C以上、又は3)架橋されたポリマーのどれか一つ以上を満たす樹脂からなる微粒子ポリマーであり、更に好ましくは、1)ガラス転移温度Tgが80°C以上、又は2)融点Tmが120°C以上、又は3)ガラス転移温度Tgが60°C以上で架橋されたポリマーのどれか一つ以上を満たす樹脂からなる微粒子ポリマーである。特に好ましくは、シリコーン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)樹脂、ポリアセタール樹脂、アクリル樹脂、酢酸セルロース樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ベンゾグアナミン/メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ナイロン樹脂からなる群から選択された樹脂からなる微粒子ポリマーである。

本発明で用いられる微粒子ポリマー(D)は、平均粒径が10 μ m以下のものが好ましい。より好ましくは、平均粒径が7 μ m以下のものであり、更に好ましくは平均粒径が5 μ m以下のもので、特に好ましくは平均粒径が0.1~3 μ mのものである。平均粒径が10 μ mを超える微粒子ポリマーを使用すると、20 μ m以下の薄いフィルムを作る場合に欠陥となってフィルムが破れたり、穴があいたりして製膜安定性が低下する傾向にある。微粒子ポリマーの平均粒径はレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置を用いて測定される。

[0031] 本発明で用いられる可塑剤(C)は、当業界で一般に用いられているものから選択使用でき、樹脂組成物に15重量%程度添加してもブリードアウトしないもの、人体に対して無害、安全な物質が好ましい。可塑剤の例としては、フタル酸エステル、脂肪族二塩基酸エステル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、多価アルコールエ斯特ル、脂肪酸エステル、リン酸エ斯特ル、エポキシ系可塑剤などがある。より好ましい可塑剤は、脂肪族二塩基酸エ斯特ル、ヒドロキシ多価カルボン酸エ斯特ル、多価アルコールエ斯特ル、脂肪酸エ斯特ル、エポキシ系可塑剤であり、更に好ましくは炭素数7個以下の脂肪族カルボン酸と炭素数7個以下の脂肪族ヒドロキシカルボン酸と炭素数7個以下の脂肪族アルコールからなる群から選ばれる2種以上の組合せからなるエステルであり、特に好ましくは、炭素数6個以下の脂肪族カルボン酸と炭素数6個以下の脂肪族ヒドロキシカルボン酸と炭素数6個以下の脂肪族アルコールからなる群から

選ばれる2種以上の組合せからなるエステルである。

本発明の艶消しフィルム又はシートは、光沢計( ASTM-D2457-70)で測定した、少なくとも片面の表面の光沢度(Gloss:45度)が60%以下であることが必要である。より好ましくは、表面の光沢度(Gloss:45度)が30%以下のフィルム又はシートであり、更に好ましくは20%以下であり、特に好ましくは10%以下のフィルム又はシートである。光沢度が60%を超えるフィルム又はシートは艶消し性に劣るフィルム又はシートとなる。

なお、本発明の艶消しフィルム又はシートに使用する原料樹脂としては、上記したバージン原料以外に該樹脂製膜時に発生するトリム屑等を再度加工してペレット化、又は微粉化したリサイクル原料を単独で、又は該バージン原料に混入して使用することができる。

[0032] 第四に、ポリ乳酸系樹脂と無機フィラーからなる本発明の艶消しフィルム又はシートについて説明する。

本発明の艶消しフィルム又はシートは、最終的に微生物によって分解されるポリ乳酸系樹脂(A)と無機フィラー(F)とを含む混合物を主体とする。本発明の艶消しフィルム又はシートを得るために、ポリ乳酸系樹脂(A)と無機フィラー(F)との混合物の重量割合(合計100%)は、ポリ乳酸系樹脂(A)が70~99.5重量%、無機フィラー(B)が0.5~30重量%の範囲内であることが必要である。好ましくは、ポリ乳酸系樹脂(A)が55~99.4重量%、無機フィラー(F)が0.5~30重量%、可塑剤(C)が0.1~15重量%の範囲内であり、より好ましくは、ポリ乳酸系樹脂(A)が63~98.9重量%、無機フィラー(F)が1~25重量%、可塑剤(C)が0.1~12重量%の範囲内であり、更に好ましくは、ポリ乳酸系樹脂(A)が71~96.9重量%、無機フィラー(F)が3~18重量%、可塑剤(C)が0.1~11重量%の範囲内であり、特に好ましくは、ポリ乳酸系樹脂(A)が74~92重量%、無機フィラー(F)が6~16重量%、可塑剤(C)が2~10重量%の範囲内である。ポリ乳酸系樹脂(A)の割合が70重量%未満では得られるフィルム又はシートの機械物性が劣り、フィルム又はシートが脆くなり製膜安定性が低下する傾向にあり、99.5重量%を超えると無機フィラー(F)が0.5~30重量%の範囲内の組成は得られなくなる。

また、無機フィラー(F)が0.5重量%未満では艶消し性が劣り、ASTM-D2457-70に準拠して測定した表面光沢度(Gloss:45度)が60%を超えるフィルムとなり、無機フィラー(F)が30重量%を超えるとフィルムが脆くなり安定して製膜出来ない傾向にあり、フィルム又はシートの柔軟性が低下して、エンボス加工等の凹凸のあるラミネート製品を生産する際にフィルム又はシートが凹凸に追随せずに凹凸転写性が悪くなる傾向があり、基材との密着性が悪くなる傾向がある。また、可塑剤(C)が15重量%を超えるとフィルム又はシート表面が軟化し過ぎて製膜後のフィルム又はシートがブロッキングを起こし易くなる。

[0033] 本発明で用いられるポリ乳酸系樹脂(A)とは、前述の通りである。

本発明で用いられる無機フィラー(F)とは、株式会社技術情報協会発行の樹脂／フィラー系 混練技術の第30～31頁に述べられているような無機フィラーであり、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩、窒化物、炭素類、その他無機フィラーである。

酸化物としては、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化スズ、酸化アンチモン、フェライト類などがある。

水酸化物としては、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性マグネシウムなどがある。

炭酸塩としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、ドーソナイト、ハイドロタルサイトなどがある。

硫酸塩としては、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、石膏繊維などがある。

ケイ酸塩としては、ケイ酸カルシウム(ウォラストナイト、ゾノライト)、タルク、クレイ、マイカ、モンモリナイト、ベントナイト、活性白土、セピオライト、イモゴライト、セリサイト、ガラス繊維、ガラスピード、シリカ系バルンなどがある。

窒化物としては、窒化アルミ、窒化ホウ素、窒化ケイ素などがある。

炭素類としては、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、炭素バルン、木炭粉末などがある。

その他無機フィラーとしては、チタン酸カリウム、チタン酸ジルコニア酸鉛、アルミボレート、硫化モリブデン、炭化ケイ素、ホウ酸亜鉛、スラグ繊維などがある。

[0034] 本発明で用いられる無機フィラー(F)としては、好ましくは形状が板状又は球状、粒状のフィラーである。板状フィラーとしては、タルク、マイカ、セリサイト、ガラスフレーク、板状炭酸カルシウム、板状水酸化アルミニウム、ハイドロタルサイトなどがある。球状及び粒状フィラーとしては、炭酸カルシウム、シリカ、クレイ、各種鉱石粉碎品、各種ビーズ、各種バルーン、テトラポット型酸化亜鉛などがある。より好ましくは、タルク、炭酸カルシウム、クレイ、シリカ、マイカ、セリサイト、酸化チタンなどである。特に好ましくは、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、シリカなどである。

本発明で用いられる無機フィラー(F)は、平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。より好ましくは、平均粒径が $7\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものであり、更に好ましくは平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下で $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上のものである。平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ を超える無機フィラーを使用すると、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の薄いフィルムを作る場合に欠陥が生じてフィルムが破れたり、穴があいたりして製膜安定性が低下する傾向にある。無機フィラーの平均粒径はレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置を用いて測定される。

[0035] 本発明で用いられる可塑剤(C)としては、当業界で一般に用いられているものから選択使用でき、樹脂組成物に15重量%程度添加してもブリードアウトしないもの、人体に対して無害、安全な物質が好ましい。可塑剤の例としては、フタル酸エステル、脂肪族二塩基酸エ斯特ル、ヒドロキシ多価カルボン酸エ斯特ル、多価アルコールエ斯特ル、脂肪酸エ斯特ル、リン酸エ斯特ル、エポキシ系可塑剤などがある。より好ましい可塑剤としては、脂肪族二塩基酸エ斯特ル、ヒドロキシ多価カルボン酸エ斯特ル、多価アルコールエ斯特ル、脂肪酸エ斯特ル、エポキシ系可塑剤であり、更に好ましくは炭素数7個以下の脂肪族カルボン酸と炭素数7個以下の脂肪族ヒドロキシカルボン酸と炭素数7個以下の脂肪族アルコールからなる群から選ばれる2種以上の組合せからなるエ斯特ルであり、特に好ましくは、炭素数6個以下の脂肪族カルボン酸と炭素数6個以下の脂肪族ヒドロキシカルボン酸と炭素数6個以下の脂肪族アルコールからなる群から選ばれる2種以上の組合せからなるエ斯特ルである。

本発明の艶消しフィルム又はシートは、光沢計(ASTM-D2457-70)で測定した、少なくとも片面の表面の光沢度(Gloss:45度)が60%以下であることが必要である。より好ましくは、表面の光沢度(Gloss:45度)が30%以下のフィルム又はシートで

あり、更に好ましくは20%以下であり、特に好ましくは10%以下のフィルム又はシートである。光沢度が60%を超えるフィルム又はシートは艶消し性に劣るフィルム又はシートとなる。

[0036] 本発明の艶消しフィルム又はシートは、平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粒子ポリマー(D)を、ポリ乳酸系樹脂(A)、無機フィラー(F)及び可塑剤(C)の合計100重量%に対して0.03重量%以上5重量%以下で含むことが好ましい。微粒子ポリマーを添加することで、フィルム又はシートの疎水性、撥水性、滑り性などの性能を向上し、また、フィルム又はシートの表面硬度を向上できるので好ましい。より好ましくは、平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粒子ポリマーで、シリコーン樹脂、シリコーンゴム、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)樹脂、ステレン樹脂、ジビニルベンゼン樹脂、ポリアセタール樹脂、アクリル樹脂、酢酸セルロース樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ナイロン樹脂からなる群から選択された微粒子ポリマーを少なくとも1種以上含むことである。特に好ましくは、平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粒子ポリマーで、シリコーン樹脂、シリコーンゴム、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)樹脂、ステレン樹脂、ジビニルベンゼン樹脂、ポリアセタール樹脂、アクリル樹脂、酢酸セルロース樹脂からなる群から選択された微粒子ポリマーを少なくとも1種以上含むことである。微粒子ポリマーの平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ を超えると薄いフィルムに欠陥が生じて製膜安定性が低下する傾向にある。また、微粒子ポリマー(D)の含量がポリ乳酸系樹脂(A)、無機フィラー(F)及び可塑剤(C)の合計100重量%に対して0.03重量%未満では微粒子ポリマー(D)添加の効果が得られず、5重量%を超えるとポリ乳酸系樹脂(A)、無機フィラー(F)及び可塑剤(C)からなる樹脂ブレンド物への相容性から微粒子ポリマー(D)が凝集を起こし易くなる傾向がある。

なお、本発明の艶消しフィルム又はシートに使用する原料樹脂としては、上記したバージン原料以外に該樹脂製膜時に発生するトリム屑等を再度加工してペレット化、又は微粉化したリサイクル原料を単独で、又は該バージン原料に混入して使用することができる。

[0037] 次に、本発明の艶消しフィルム又はシートの製造方法について述べる。  
ポリ乳酸系樹脂(A)、化学変性澱粉(B)、可塑剤(C)、微粒子ポリマー(D)、澱粉(

E)、無機フィラー(F)等の混合方法や混合装置は、特に限定されない。例えば、同一の単軸又は二軸押出混練機にそれぞれの原料を供給して溶融混合し、そのまま口金(ダイリップ)から押出して直接にフィルム又はシートに加工する方法、或いはストランド形状に押出してペレットを作製した後に再度押出してフィルム又はシートに加工する方法が挙げられる。粉体である化学変性澱粉(B)、微粒子ポリマー(D)、澱粉(E)、無機フィラー(F)及び液体である可塑剤(C)の分散性を良くするために、二軸押出混練機を用いることが好ましい。また、粉体である澱粉(E)の取り扱い性を良くするために第一に澱粉(E)を可塑剤(C)と混練して、加工性、取り扱い性を向上させた上でポリ乳酸系樹脂と混練する方法が好ましい。

溶融押出温度としては、ポリ乳酸系樹脂の融点及び混合比率を考慮して適宜選択されるが、100～250°Cの温度範囲が好ましい。化学変性澱粉(B)を用いる場合には、押出時のダイの温度は成形可能な範囲内で低い方が艶消し性が良好になる傾向があるので好ましい。化学変性澱粉(B)を用いる場合には、特に好ましいダイ温度の範囲は150～170°Cである。フィルム又はシートを不透明にするだけであればマトリックス樹脂に非相溶な樹脂や無機粒子や有機粒子を混合するだけでよいが、艶消し性は単にポリ乳酸系樹脂(A)に非相溶な樹脂や無機粒子や有機粒子を混合するだけでは得られない。化学変性澱粉(B)、微粒子ポリマー(D)、澱粉(E)、又は無機フィラー(F)を含んだポリ乳酸系樹脂(A)がダイから出て溶融延伸される過程でマトリックスとなるポリ乳酸系樹脂(A)が引き伸ばされて薄肉化する際に、マトリックスに比較して粘度の大きな化学変性澱粉(B)、微粒子ポリマー(D)、澱粉(E)、又は無機フィラー(F)が大きな流動変形を起こさずに粒状、棒状、板状などの形態を保持するためフィルム又はシートの表面に凹凸を形成することで艶消し性が発現されるのである。従って、特にポリ乳酸系樹脂(A)の加工温度付近で粘度変化が大きい化学変性澱粉(B)を用いる場合にはダイ温度の選択は重要である。

[0038] 本発明の艶消しフィルム又はシートの製膜方法としては、Tダイから冷却ロールにキャストする方法、インフレーション法やテンター法などの従来公知の製膜方法にて、無延伸、一軸延伸、或いは、同時又は逐次二軸延伸する方法がある。詳しくは、(1)押出されたチューブ状又はシート状の樹脂を溶融状態からインフレーション法又はキ

ヤスト法により溶融延伸して製膜する方法、(2)押出されたチューブ状又はシート状の樹脂を溶融状態から急冷して非晶状態に近い状態で固化させた後、続いてそのチューブ状又はシート状の樹脂をガラス転移温度以上融点以下に再加熱してインフレーション法又はロール・テンター法で延伸する冷間延伸法で製膜する方法、或いは、溶融延伸又は冷間延伸の後にフィルム又はシートの熱収縮性の抑制のためにフィルム又はシートを持続した状態等で熱処理を行ってフィルム又はシートを得るような方法がある。上記の通り、マトリックスであるポリ乳酸系樹脂(A)が溶融状態で延伸される過程が艶消し性のフィルムを得る際に重要になる。ポリ乳酸系樹脂(A)が溶融状態に近い状態で平滑な冷却ロールにキャストされる方法、平滑な2本以上のロールで圧延される方法では、艶消し性発現に寄与する化学変性澱粉(B)、微粒子ポリマー(D)、澱粉(E)、又は無機フィラー(F)が平滑なロールによってフィルム又はシートの表面に凹凸を形成するのを阻害され易く、艶消し性が低下する。これらの方法に比べて、チューブ状で押出されてインフレーション法でフィルム又はシートを得る方法では、マトリックスであるポリ乳酸系樹脂(A)が溶融状態に近い状態で平滑なロールに接触することがなく、艶消し性発現に寄与する化学変性澱粉(B)、微粒子ポリマー(D)、澱粉(E)、又は無機フィラー(F)がフィルム又はシートの表面で凹凸を形成することが阻害され難いので、艶消し性の良好なフィルム又はシートが得られ易く好ましい。また、溶融延伸法で得られたフィルム又はシートは、冷間延伸法で得られたフィルム又はシートよりマトリックスであるポリ乳酸系樹脂(A)の高分子鎖の配向度が低く、得られた艶消しフィルム又はシートを他の素材にラミネートする場合に他の素材の表面形状に従って伸び易く、またエンボスなどの凹凸形状に従い易いので加工性に優れて好ましい。

[0039] フィルム又はシートの延伸倍率としては、延伸方法に関わらず、押出し口金(ダイリップ)間隔に対して、最終のフィルム又はシートの厚みが $1/500$ ～ $1/40$ の範囲になるように、少なくとも1軸方向に溶融延伸又は冷間延伸することが好ましい。特に、冷間延伸法において、溶融状態から急冷し非晶状態に近い状態で固化させたもの(本発明ではパリソンと呼ぶ)を再加熱後に冷間延伸する場合は、ポリ乳酸系樹脂を溶融状態にて押出し、口金(ダイリップ)間隔に対してパリソンの厚みが $1/2$

倍ー1／20倍の範囲になるように、面積倍率で2倍ー20倍になるように少なくとも1軸方向に溶融延伸後に、パリソンに対してMD方向(フィルムの長手方向)及びTD方向(フィルムの幅方向)のそれぞれに1.5ー6倍冷間延伸して、最終的に、ダイリップ間隔に対して延伸フィルム又はシートの厚みが1／200倍ー1／40倍の範囲になるように、ダイ出口からの面積倍率で40倍ー200倍の範囲になるように少なくとも1軸方向に延伸することが好ましい。

また、フィルム又はシートの熱処理加工としては、非収縮フィルム又はシートを得る場合には、熱処理温度は約80°Cー160°C、熱処理時間は2ー10秒の範囲内が好ましい。かかる範囲を下回ると得られたフィルムの熱収縮率が高くて非収縮フィルムにはなりにくく、かかる範囲を上回ると熱処理中にフィルムが融解し破断する場合がある。

本発明の艶消しフィルム又はシートの厚みは、好ましくは5ー500 μm、より好ましくは7ー250 μm、更に好ましくは10ー100 μmである。エンボス等の表面凹凸を有する他素材に熱ラミネートを施す場合、熱ラミネート後にエンボスなどの表面凹凸形状を付与する場合には、その凹凸形状をできるだけ忠実に再現できるように、フィルムの厚みは、取り扱いできる強度を保持する範囲で、且つ表面艶消しフィルムの機能を維持できる範囲で、できるだけ薄い方が好ましく、20 μm以下がより好ましく、15 μm以下のフィルムが更に好ましい。

[0040] 本発明の艶消しフィルム又はシートの製造において薄いフィルムを得るために、そのフィルムと非接着性の樹脂を用いて多層ダイで共押出し、その後に非接着性の樹脂層を取り除くことによって目的とするフィルムを得るという方法は、非接着性の樹脂で製膜安定性を向上できるので好ましい。

非接着性樹脂層は、本発明の艶消しフィルム又はシートの片面のみに接しても、両面に接してもよい。また非接着性樹脂層は少なくとも1層であることが好ましく、2層以下であってもよい。

一般的に樹脂は、その溶解性パラメーターの値(SP値)が近い樹脂同士は相容性が良く、ブレンドした場合に混ざり易い傾向にあり、製膜時に共押出しだと接触する樹脂層同士が接着しやすい傾向にあるので、非接着性の樹脂を選択する場合には

、接触する樹脂層の樹脂同士の化学構造(1次構造)や極性ができるだけ異なる樹脂同士を選択すると、溶解性パラメーターの値の差も大きくなり、製膜時に共押出しても非接着性を保つ樹脂層の組合せを選択できる。例として、ポリ乳酸等の生分解性樹脂は、主に脂肪族ポリエステル構造を有するものが多く、カルボニル基などの比較的極性の大きな基を有する。そのため、ポリオレフィン等の無極性の樹脂は、脂肪族ポリエステル樹脂とは接着し難い傾向にあり、良好な非接着性樹脂の一つである。非接着性の目安としては、製膜後に非接着性の樹脂層を剥離する際に目的とするフィルム又はシートが変形することなく剥がれる程度の非接着性が好ましい。本発明の艶消しフィルム又はシートに対して非接着性の樹脂としては、非接着性を有して製膜安定性に優れる樹脂であれば特に限定はないが、好ましくはポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂類である。

[0041] 本発明の艶消しフィルム又はシートには、所望により当該技術分野において通常用いられる添加剤、例えば、充填剤、酸化防止剤、熱安定剤、加水分解抑制剤、紫外線吸収剤、滑剤、帶電防止剤、難燃剤、造核剤、架橋剤、着色剤、抗菌剤、防カビ剤等を本発明の要件と特性を損なわない範囲で配合することが可能である。

充填剤としては、一般に合成樹脂分野において強度や耐久性などの諸性質を改善する目的で添加される物質であり、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、ジルコニウム、モリブデン、珪素、アンチモン、チタン等の金属の酸化物、その水和物(水酸化物)、硫酸塩、炭酸塩、珪酸塩のごとき化合物、これらの複塩並びにこれらの混合物が挙げられる。具体例としては、例えば、酸化アルミニウム(アルミナ)、その水和物、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム(マグネシア)、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛(亜鉛華)、鉛丹及び鉛白のごとき鉛の酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ホワイトカーボン、マイカ、タルク、ガラス纖維、ガラス粉末、ガラスピーブル、クレー、珪藻土、シリカ、フライスナイト、酸化鉄、酸化アンチモン、酸化チタン(チタニア)、リトポン、軽石粉、硫酸アルミニウム(石膏など)、珪酸ジルコニウム、炭酸バリウム、ドロマイド、二硫化モリブデン及び砂鉄等が挙げられる。

[0042] 酸化防止剤としてはp-t-ブチルヒドロキシトルエン、p-t-ブチルヒドロキシアニソール

ル等のヒンダードフェノール系酸化防止剤;熱安定剤としてはトリフェニルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリスノリルフェニルホスファイト等が挙げられる。また、加水分解抑制剤としてはカルボジイミド化合物、イソシアネート化合物などが挙げられるが、カルボジイミド化合物が好ましい。紫外線吸収剤としてはp-t-ブチルフェニルサリシレート、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2, 4, 5-トリヒドロキシブチロフェノン等;滑剤としてはステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸バリウム、パルミチン酸ナトリウム等;帶電防止剤としてはN, N-ビス(ヒドロキシエチル)アルキルアミン、アルキルアミン、アルキルアリルスルホネート、アルキルスルフォネート等;難燃剤としてはヘキサブロモシクロドデカン、トリス-(2, 3-ジクロロプロピル)ホスフェート、ペンブロモフェニルアリルエーテル等;造核剤としてはポリエチレンテレフタレート、ポリトランクスシクロヘキサンジメタノールテレフタレート、パルミチン酸アミド等が挙げられる。

本発明の艶消しフィルム又はシートには、単層のフィルム又はシート以外に、本発明の艶消しフィルム又はシートを少なくとも1外表面の表面光沢度(Gloss:45度)が60%以下になるように積層された構造を有する多層のフィルム又はシートが含まれる。特に、多層フィルム又はシートにおいて、少なくとも1つの外表面に本発明の艶消し性フィルム又はシート層を有し、それ以外の層でフィルム又はシートの製膜安定性などの加工性を改良する層、柔軟性を付与する層又は別の基材との接着性を改良する層などの物性を改良する層を有する多層フィルム又はシートが好ましい。より好ましくは、少なくとも1つの外表面に本発明の艶消し性フィルム又はシート層を有し、それ以外の層でフィルム又はシートの製膜安定性などの加工性を改良する層、柔軟性を付与する層又は別の基材との接着性を改良する層などの物性を改良する層が生分解性の樹脂からなる多層フィルム又はシートである。

[0043] また、本発明の艶消し性フィルム又はシートは、単体材料でもそれに異種又は同種の材料が積層された複合材料でもよい。更には、印刷、コーティング、ラミネート等の目的で、コロナ処理などにより更に親水化処理することもできる。その際の表面張力としては、40mN/m~60mN/mの範囲が好ましい。

単体で用いる用途としては、被包装物に高級感を出すために本発明のフィルム又

はシートを直接包装に用いた包装資材、及び育成ハウスやマルチフィルムなどの農業用資材としての用途がある。また、他素材と積層された複合材料としての用途としては、壁紙の汚れ防止用のフィルムとして壁紙表面に積層され、且つ壁紙の持つ艶消し性を損なわない壁紙防汚用フィルムとしての用途、迷光を嫌うスクリーンの表面に積層する用途、家具、調度品、カーテンなどの室内装飾品の表面に積層して、汚れ防止と同時に艶消し性で高級感を出す用途、また、日用品、学用品、文具、手帳の表面に積層して艶消し性で革製品に似た高級感を出すために用いられる用途、紙製品、紙製容器、布製品、繊維製品又はテープルクロスなどの表面に積層されて、艶消し性による高級感を出すと同時に紙、布、繊維に防水効果を付与するフィルムとしての用途などがある。

[0044] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明を具体的に説明する。

実施例及び比較例で用いた評価方法について以下に説明する。

#### (1) ポリ乳酸系樹脂(A)の光学純度OP

ポリ乳酸系樹脂(A)の光学純度(OP:単位%)は、前述の通り、構成するL-乳酸及び／又はD-乳酸単量体単位の構成比率から下記式により計算される。

$$OP = | [L] - [D] | , \text{但し}, [L] + [D] = 100$$

ポリ乳酸系樹脂(A)を構成するL-乳酸及び／又はD-乳酸単量体単位の構成比率は、以下の測定条件で、試料を1N-NaOHでアルカリ分解後に1N-HClで中和して蒸留水で濃度調整した加水分解試料(液)について、光学異性体分離カラムを装着した島津製作所製の高速液体クロマトグラフィー(HPLC:LC-10A-VP)にて、紫外線UV254nmでのL-乳酸とD-乳酸の検出ピーク面積比(垂線法による面積測定)から、ポリ乳酸重合体(A)を構成するL-乳酸の重量比率[L](単位%)、ポリ乳酸重合体(A)を構成するD-乳酸の重量比率[D](単位%)を求め、1重合体当たり3点の算術平均(四捨五入)をもって測定値とした。

カラム: 東ソー製「TSKgel-Enantio-L1」(商品名) (4.6mm径×25cm長)

移動相: 1mM-CuSO<sub>4</sub> 水溶液

試料溶液濃度: 25pg/μL (ポリ乳酸重合体としての濃度)

試料溶液注入量: 10 μL

溶媒流速:0.5~0.8ml/分

カラム温度:40°C

(2) ポリ乳酸系樹脂(A)の重量平均分子量M<sub>w</sub>

東ソー製のゲルパーミエイションクロマトグラフィー装置(GPC:データ処理部GPC-8020、検出器RI-8020)を用いて、以下の測定条件で、標準ポリスチレンを用いてポリスチレン換算で分子量500以下のものを除く高分子物の分散の重量平均値として重量平均分子量M<sub>w</sub>を求め、1試料当たり3点の算術平均(有効数字2桁)をもって測定値とした。

カラム:昭和電工製「Shodex K-805」(商品名)と「Shodex K-805」(商品名)の連結カラム(7.8mm径×60cm長)

溶離液:クロロホルム

試料溶液濃度:0.2wt/vol%

試料溶液注入量:200 μL

溶媒流速:1ml/分

カラム・検出器温度:40°C

[0045] (3) ポリ乳酸系樹脂(A)、澱粉誘導体(b)及びビオノーレ#3001(商品名、昭和高分子(株))、エコフレックス(商品名、BASF社)の融点T<sub>m</sub>、ガラス転移温度T<sub>g</sub> JIS-K7121に準拠して、樹脂の融点T<sub>m</sub>、ガラス転移温度T<sub>g</sub>を測定した。すなわち、標準状態(23°C 65%RH)で状態調節(23°C 1週間放置)した試料から試験片として長手方向(MD)及び幅方向(TD)に各々2点(2箇所)ずつ約10mgを切り出した後、パーキンエルマー(Perkin-Elmer)社製の示差走査熱量計(熱流速型DSC)、DSC-7型を用いて、窒素ガス流量25ml/分、10°C/分で室温(23°C)から200°Cまで昇温し(1次昇温)、200°Cで10分間保持して完全に融解させた後、30°C/分で-100°Cまで降温させて-100°Cで2分間保持し、更に上記昇温条件で2回目の昇温(2次昇温)する間に描かれるDSC曲線のうち、1次昇温時の融解(吸熱)ピーク頂点から融点T<sub>m</sub>(°C)、2次昇温時の階段状変化部分曲線と各ベースライン延長線から縦軸方向に等距離にある直線との交点(中間点ガラス転移温度)をT<sub>g</sub>(単位°C)として測定し、1試料当たり4点の算術平均(小数点以下四捨五入)をもって測定値とし

た。

(4) フィルム又はシートの全層厚み、各層厚み(μm)

フィルムの全層厚みは、JIS-K-7130に従い、マイクロメータを用いて測定、各層厚みは顕微鏡で多層フィルムの断面を観察して測定した。

[0046] (5) フィルム又はシートのTD断面における化学変性澱粉(B)のドメイン全体の内、断面積の大きい方から数えて20%以内のドメインの断面積の平均値

標準状態(23°C 65%RH)で状態調節(23°C 1週間放置)したサンプルフィルム又はシートから試験片として幅方向(図1に示したTD方向)に等間隔に3箇所サンプルを切り出した後、四酸化オスミウム及び四酸化ルテニウムの二重染色を施し、エポキシ系樹脂に包埋した後、ウルトラミクロトーム、LKB2088を用いて0.1~1 μmの超薄切り片を、該フィルム又はシートのTD方向に沿って該フィルムの表面に対し垂直(即ち、厚み方向)に図1に示した面をTD断面として切り出し検鏡試料とした。同様にしてMD断面についても検鏡資料を作成した。次に得られた該検鏡試料について、日立製作所製の透過型電子顕微鏡(TEM)、H7100型を用いて観察、4万倍の倍率の測定写真から、写真に写った染色された化学変性澱粉(B)のドメイン全数の寸法、断面積を測定した。

ドメインの断面積測定は、MEDIA CYBERNETICS社のImage-Pro Version4.0(商品名)を用いて電子顕微鏡写真の中の化学変性澱粉(B)のドメインのTD断面積を1個づつ求め、それらのTD断面積の大きい順に並べ、写真に写った全部のドメインの内、断面積の値が大きい方から20%以内のドメインを選んで、それらの断面積の平均値を求めた。例えば、写真に写っている化学変性澱粉(B)のドメインのTD断面の数が100個であれば、これらのTD断面の内、断面積の大きい方から順番に数えて1番目から20番目までのドメインのTD断面の断面積の合計を20で割って平均値を求めた。この際、化学変性澱粉(B)の含有量が多くなると、例えば図8のように、個々のドメインの断面積は大きくなくてもドメイン同士が接近して接合した形状で電子顕微鏡に写し出される場合があるので、この場合は個々のドメインの輪郭の形状から推定される合理的な境界で接合したドメインを分割してそれぞれ個々のドメインの断面積を求めた。

(6)微粒子ポリマー(D)、無機フィラー(F)の平均粒子径(μm)

微粒子ポリマー(D)、無機フィラー(F)の平均粒子径は、堀場製作所社製のレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置 LA-910(商品名)を用いて、小粒径のものから累計の頻度が50%となる粒子径を平均粒径とした。

[0047] (7)表面光沢度(Gloss:45度)(%)

標準状態(23°C 65%RH)で状態調節(23°C 1週間放置)したサンプルフィルム又はシートから試験片として50mm角の正方形形状のサンプルに切り出した後、表面光沢度(Gloss:単位%)は、ASTM-D2457-70に準拠して、日本電色工業製の光沢計VGS-300A(商品名)を用い、標準状態下で測定し、1種フィルム又はシート当たり6点の算術平均値(有効数字2桁)をもって測定値とした。

(8)艶消し性

艶消し性は、フィルム又はシートを用いて包装体とした時における被包装物の照かり性の観点から以下のように評価した。

aa:最良の艶消し度で照かりが殆ど無い。

a :照かりがかなり抑えられ良好な艶消し性のレベル。

b :照かりが中程度抑えられ中程度の艶消し性のレベル。

c :照かりがある程度抑えられ実用できる最低限の艶消し性のレベル。

× :艶消し性に劣り、反射光が照かって見える。

(9)製膜安定性

フィルム製膜時の安定性で以下の基準で評価した。

aa:全く問題なく安定して製膜できる。

a :殆ど問題ないが、まれに不安定になることがある。

b :まれにフィルムの脆い部分が発生して、チューブ状フィルムの製膜時に中の空気が抜けることがある。

c :時々フィルムの脆い部分が発生して、チューブ状フィルムの製膜時に中の空気が抜けることがある。

× :フィルムが脆くて、チューブ状フィルムの製膜時に中の空気が抜けることが多く、欠陥のないフィルムを連續して得ることが難しい。

[0048] (10) 凹凸転写性及び密着性

170°Cに予熱したポリ塩化ビニル樹脂壁紙とサンプルフィルムを160°Cの熱ロール(ポリ塩化ビニル樹脂裏紙面と接触するロール)と30°Cの冷エンボスロール(サンプルフィルムと接触するロール)で圧着し、エンボスロールの凹凸転写性及び下地(ポリ塩化ビニル樹脂)とサンプルフィルムとの密着性を以下の基準で評価した。

aa:最高の凹凸転写性で最も美しいエンボス加工ができ、且つ下地との密着性も良好である。

a :凹凸転写性も下地との密着性も良好で美しい状態である。

b :凹凸転写性か下地との密着性のどちらかは良好であるが、どちらかは実用として許容できる最低レベルである。

c :凹凸転写性も下地との密着性も両方とも実用として許容できる最低レベルである。  
。

× :凹凸転写性か下地との密着性のどちらか少なくとも一方が実用として許容できるレベルに達しない状態である。

(11) ブロッキング性

以下の基準でブロッキング性を評価した。

aa:ブロッキングは全く問題ない。

a :殆ど問題ないが、まれにフィルムを巻き解く際に少し抵抗が生じる。

b :フィルムを巻き解く際に、時々、少し抵抗が生じる。

c :フィルムを巻き解く際に、時々、ブロッキングを生じるが、実用できる最低レベルである。

× :フィルムを巻き解く際に頻繁にブロッキングを生じ、フィルムが変形する(伸びる)まで力を加えないと巻き解けない状態である。

[0049] (12) 防汚性テスト

壁紙にラミした場合の汚れ防止機能(耐汚染性)を調べるために、日本壁紙協会のホームページに記載された方法に従い、フィルムに汚染物(コーヒー、醤油、クレヨン、水性サインペン)をそれぞれ付着させ、24時間後にコーヒーと醤油は水で、クレヨンと水性サインペンは中性洗剤で汚れを拭き取ったものを目視で判定した。判定は汚

れを拭き取った部分を元のフィルムと比較判定し、以下の5段階評価のどれに相当するかを目視で判定し、4級以上を合格とした。

5級：汚れが残らない

4級：ほとんど汚れが残らない。

3級：やや汚れが残る。

2級：かなり汚れが残る。

1級：汚れが濃く残る。

#### (13) 総合判定

艶消し性、製膜安定性、凹凸追随性及び密着性、ブロッキング性の4項目の評価結果から以下のような基準で総合判定した。

AA：4項目の評価の全てがaaで、最良の艶消し性フィルム又はシートである。

A：4項目の評価の内、1項目以上がaで、残りは全てaaで、優れた艶消し性フィルム又はシートである。

B：4項目の評価の内、1項目以上がbで、残りは全てaaかaで、良い艶消し性フィルム又はシートである。

C：4項目の評価の内、1項目以上がcで、残りは全てaaかaかbで、実用に耐える最低限の艶消し性フィルム又はシートである。

×：4項目の評価の内、1項目以上が×で、艶消し性フィルム又はシートとして実用に耐えないフィルム又はシートである。

[0050] 第一に、ポリ乳酸系樹脂と化学変性澱粉と可塑剤からなる本発明の艶消しフィルムの実施例について説明する。

以下の実施例及び比較例に用いたポリ乳酸系樹脂は、特表平4-504731号公報の実施例1B～7Bに記載された方法に従って触媒量、重合条件、モノマー組成などをコ

ントロールして重合し得られた、表1に示す重量平均分子量、光学純度、Tg、Tmを持つ結晶性ポリ乳酸(a1)、(a2)及び非晶性ポリ乳酸(a3)である。また、化学変性澱粉(B)としては、澱粉誘導体(b)として日本コーンスター社製のエステル化澱粉、コーンポールCP-1、CP-3、CP-5、CP-7(いずれも商品名)を用いた。また可塑剤

(C)としては、ヒドロキシ多価カルボン酸エステルとして日精化学工業社のATBC(アセチルクエン酸トリプチル)、及びグリセリン酢酸脂肪酸エステルとして理研ビタミン社製のリケマールPL-009、PL-019(いずれも商品名)を用いた。また、実施例A48～A50、A53、A56においては3層フィルムの第二層に昭和高分子(株)のビオノーレ#3001(商品名)、BASF社のエコフレックス(商品名)をポリ乳酸とブレンドして使用した。また、実施例A53、A54、A56では微粒子ポリマー(D)として信越化学工業(株)製シリコーン樹脂粒子、KMP-590(商品名)を用い、実施例A52、A54、A55では非接着性の樹脂として旭化成ケミカルズ(株)製のサンテックLD F-1920(商品名)を用いた。ただし、本発明における樹脂の組成がこれに限定されるものではない。

[0051] 実施例A1～A39及び比較例A1～A5

実施例A1～A39及び比較例A1～A5においては、表1の結晶性ポリ乳酸(a1)及び(a2)、非晶性ポリ乳酸(a3)、及び化学変性澱粉(B)として日本コーンスター(株)製のエステル化澱粉、コーンポールCP-1、CP-3、CP-5、CP-7、可塑剤(C)としてATBC、リケマールPL-009、PL-019を用いて、以下のようにしてコンパウンドされた原料ペレットを得た。即ち、ポリ乳酸75重量%と化学変性澱粉25重量%をドライブレンドした後、同方向二軸押出機を用いて溶融ブレンドし、化学変性澱粉の含有量が25%のポリ乳酸コンパウンドペレットを得た。同様にしてポリ乳酸50重量%と化学変性澱粉50重量%とから化学変性澱粉の含有量が50%のポリ乳酸コンパウンドペレットを得た。また、同方向二軸押出機においてポリ乳酸90重量%に可塑剤を10重量%添加、混合して可塑剤含有量10%のポリ乳酸コンパウンドペレットを得た。

次に、こうして得られた化学変性澱粉含有ペレット、可塑剤含有ペレット及びポリ乳酸ペレット(a1)、(a2)、(a3)を用いて、表2～5の組成になるようにドライブレンドしたものを、円筒形の単層ダイを用いて押し出し、表2～5の単層フィルムを製膜した。また、表2～5において、可塑剤含量が8%以上の組成のフィルムを得るには、ポリ乳酸、化学変性澱粉、可塑剤を同方向二軸押出機に投入して溶融ブレンドして、それぞれ表2～5のフィルム組成と同じ組成のポリ乳酸コンパウンドペレットを得て原料ペレットとしてフィルムを製膜した。

押出時には、外側ダイリップ直径110ミリ、内側ダイリップ直径108ミリ、リップクリアランス1.0ミリの円筒ダイを用いダイ温度を160°Cに設定し、チューブ状に押出された溶融樹脂に冷却リングから約25°Cのエアーを吹き付けながらチューブ内にエアーを注入してバブルを形成し、得られたフィルムをピンチロールへ導き、チューブ状のフィルムをフラット状2枚のフィルムとして巻き取った。次に、バブルが安定してから、樹脂押出速度、バブル中へのエアー注入量、ピンチロールにおけるフィルム巻き取り速度を微調整し、最終厚みが15 μ mのフィルムを得た。

実施例A1～A39及び比較例A1～A5で得られたフィルムの物性評価結果を表2～5に示す。

#### [0052] 実施例A40～A51

実施例A40～A43、実施例A49及び実施例A51においては、第一層(最外層)、第三層(最内層)には、実施例A1～A39と同様にして得られたポリ乳酸コンパウンドペレット及び100%ポリ乳酸ペレット(a1)、(a2)及び(a3)を用いて、表6に示す組成になるようにドライブレンドして押出し、第二層(中間層)には表6に示す組成になるように、実施例A1～A39と同様にして得られた可塑剤含有量10%のポリ乳酸コンパウンドペレット、ポリ乳酸ペレット、ビオノーレ #3001(昭和高分子(株)ポリブチレンサクシネート・アジペート)ペレットをドライブレンドして押出し、外側ダイリップ直径110ミリ、内側ダイリップ直径108ミリ、リップクリアランス1.0ミリの3層の円筒ダイよりダイ温度を160°Cに設定して押出し、最終の全層厚みが13 μ mの2種3層フィルムを製膜した。また、実施例A44～A48においては、第一層(最外層)、第三層(最内層)には、表6の組成になる様にポリ乳酸、化学変性澱粉、可塑剤を同方向二軸押出機に投入して溶融ブレンドして、それぞれ表6の第一層(最外層)、第三層(最内層)組成と同じ組成のポリ乳酸コンパウンドペレットを得て原料ペレットとし、第二層(中間層)には表6に示した組成になるように、実施例A1～A39と同様にして得られた可塑剤含有量10%のポリ乳酸コンパウンドペレット、ポリ乳酸ペレット、エコフレックス(BASF社、生分解性脂肪族芳香族コポリエステル)ペレットをドライブレンドして押出し、最終の全層厚みが13 μ mの2種3層フィルムを製膜した。また、実施例A50では、実施例A49の第一層、第二層と同じ組成の樹脂を用いて、表6に示す各層厚みになるように、外

側ダイリップ直径110ミリ、内側ダイリップ直径108ミリ、リップクリアランス1.0ミリの2層の円筒ダイから押し出し、最終の全層厚みが13 $\mu$ mの2種2層フィルムを製膜した。実施例A40～A51で得られたフィルムの物性評価結果を表6に示す。ただし、実施例A50においては、グロス(%)の値は第一層側の表面光沢度、グロス(%)を測定した値であり、凹凸転写性及び密着性評価は、第二層側をポリ塩化ビニル樹脂壁紙と密着させ、第一層側が外表面に出るように熱圧着して評価した。

表7には実施例A1、A7、A13、A18、A24、A36、及びA37で得られたフィルムのTD断面、及び実施例A49の第一層のTD断面における化学変性澱粉(B)のドメインの断面積の内、大きいものから数えて全ドメインの20%以内のものの断面積の平均値、及び各フィルムのグロス(%)の値を示す。また、図2～8にはこれらのフィルムの内、実施例A1、A18、A24、A36、A37のTD断面、MD断面の電子顕微鏡写真を示す。艶消し性の良好なフィルムにおいては、艶消し性の劣るフィルムに比べて、化学変性澱粉(B)のドメインのTD断面積の平均値が大きいことが分かる。

表8には実施例A1、A11、A14、A18、A40～A45、A48～A50で得られたフィルムの防汚性テストの結果を示す。ただし、実施例A50においては第一層側の表面を用いて防汚性テストを実施した。本発明のフィルムは防汚性に優れたフィルムであることが分かる。

#### [0053] 実施例A52～A56及び比較例A6

実施例A52～A56においては、微粒子ポリマー(D)としてシリコーン樹脂粒子、KMP-590(商品名)及び非接着性樹脂としてサンテックLD F-1920(商品名)も用いた。微粒子ポリマー(D)は同方向二軸押出機を用いてポリ乳酸90重量%とシリコーン樹脂粒子10重量%を溶融ブレンドし、10%マスターbatchとして用いた。

第一層(チューブ状フィルムの最外層)には、表9に示す組成になるように実施例A1～A39と同様にして同方向二軸押出機を用いて溶融ブレンドして得られたポリ乳酸コンパウンドペレットと上記微粒子ポリマー(D)のマスターbatchを用いて、第二層(中間層)には表9に示す組成になるようにポリ乳酸とビオノーレ#3001又はエコフレックスをドライブレンドするか単独で用いて、第三層(チューブ状フィルムの最内層)には、実施例A52、A54及びA55では第二層樹脂に非接着性樹脂である低密度ポリ

エチレン、サンテックLD F-1920を用い、実施例A53ではエコフレックスを、実施例A56ではビオノーレ #3001を用いて、外側ダイリップ直径110ミリ、内側ダイリップ直径108ミリ、リップクリアランス1.0ミリの3層の円筒ダイよりダイ温度を160°Cに設定して押出し、所定の厚みの多層フィルムを製膜した。ただし、実施例A52、A54及びA55では製膜終了後、非接着性樹脂層である低密度ポリエチレン層を他の2層から剥がして目的としたフィルムを得て、それを用いて物性評価した。

また、比較例A6では、実施例A55のフィルムの非接着性樹脂層を取り除いた後のフィルムと同じ組成、同じ層構成、同じ厚みのフィルムを直接得るために実施例A52～A56と同様にして、表9に示す組成になるように第一層、第二層の原料を準備して、外側ダイリップ直径110ミリ、内側ダイリップ直径108ミリ、リップクリアランス1.0ミリの2層の円筒ダイよりダイ温度を160°Cに設定して押出し、2種2層で厚みが10 μm のフィルムを得ようとしたが、製膜安定性が低下して連続したフィルムは得られず、断片的に得られたフィルムで物性評価を実施した。

こうして得られたフィルムの物性評価結果を表9に示す。ただし、グロス(%)の値は第一層側の表面光沢度、グロス(%)を測定した値であり、艶消し性も第一層側で評価し、凹凸転写性及び密着性評価は、実施例A53、A56では第三層側をポリ塩化ビニル樹脂壁紙と密着させ、実施例A52、A54、A55及び比較例A6では第二層側をポリ塩化ビニル樹脂壁紙と密着させて、第一層側が外表面に出るように熱圧着して評価した。

表10には実施例A52～A56で得られたフィルムの防汚性テストの結果を示す。ただし、実施例A52～A56においては第一層側の表面を用いて防汚性テストを実施した。本発明のフィルムは防汚性にも優れたフィルムであることが分かる。また、シリコン樹脂の微粒子ポリマーを含む実施例A53、A54、A56のフィルムはこれを含まない実施例A52、A55のフィルムに比べ更に防汚性に優れることが分かる。

[0054] [表1]

表 1

	重量平均分子量	D体含量	光学純度	Tg	Tm	備考
<b>ポリ乳酸系樹脂(A)</b>						
結晶性ポリ乳酸(a1)	230,000	1.1%	98%	56°C	172°C	
結晶性ポリ乳酸(a2)	240,000	4.0%	92%	54°C	158°C	
非晶性ポリ乳酸(a3)	250,000	13.0%	74%	54°C	なし	
<b>化学変性樹脂(B)</b>						
コーンポールCP-1(エステル化澱粉)				169°C		
コーンポールCP-3(エステル化澱粉)				120~137°C		日本コーンスター(株)製品
コーンポールCP-5(エステル化澱粉)				105~115°C		日本コーンスター(株)製品
コーンポールCP-7(エステル化澱粉)				97°C		日本コーンスター(株)製品
<b>可塑剤(C)</b>						
ATBC(アセチルクエン酸トリブチル)						日精化学工業社製品
PL-009(グリセリンジアセトモノカブリレート)						理研ビタミン(株)製品
PL-019(グリセリンジアセトモノカブリレート)						理研ビタミン(株)製品
<b>多層フィルムの第二層用樹脂</b>						
ピオノーレ#3001 (ポリブチレンサクシネットアジャベート)				-45°C	95°C	昭和高分子(株)製品
エコフレックス (生分解性脂肪族芳香族コポリエスチル)				-30°C	110°C	BASF社製品
微粒子ポリマー(D)		平均粒径				
KMP-590(シリコン樹脂)	1.5 μm					信越化学工業(株)製品
<b>非接着性樹脂</b>						
サンテックLD F-1920(低密度ポリエチレン)						旭化成ケミカル(株)製品

[表2]

2

[表3]

表 3

原料組成(重量%)	実施例A12	実施例A13	実施例A14	実施例A15	実施例A16	実施例A17	実施例A18	実施例A19	実施例A20	実施例A21	実施例A22
結晶性ポリ乳酸(a1)	82	54	78	54	36	36	36	36	36	36	27
結晶性ポリ乳酸(a2)		16		11	40	38	36	34	40	40	47
非晶性ポリ乳酸(a3)	10		11	9	9	9	9	9	8	8	12
コーンポールCP-3	12	14	16	18	11	13	15	17	8	11	21
コーンポールCP-5											
コーンポールCP-7											
ATBC	6	6	6	6	4	4	4	4	4	4	3.5
PL-009											
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
コーンポールのT <sub>G</sub> (°C)	131	131	131	131	128	128	128	128	122	122	122
表面光沢度(グロス:%)	6	5	4	4	9	4	4	4	11	11	6
艶消し性	aa	a	a	aa							
製膜安定性	aa	a									
凹凸転写性および 密着性	aa	a	a	a							
プロッキング	aa										
総合判定	AA	A	A	A							

[表4]

表 4

原料組成(重量%)	実施例A23	実施例A24	実施例A25	実施例A26	実施例A27	実施例A28	実施例A29	実施例A30	実施例A31	実施例A32	実施例A33
結晶性ポリ乳酸(a1)	27	37	22.5	22.5		18	20	50	50		
結晶性ポリ乳酸(a2)	40	40	53	50	78	58	61	24	17	70	50
非晶性ポリ乳酸(a3)	10	10	13	12				5	5	19	12
コーンポールCP-1							13				
コーンポールCP-3	12	5	9	13	20	22		8	15	3	28
コーンポールCP-5											
コーンポールCP-7											
ATBC	11	8	2.5	2.5	2	2	6	13	13	8	10
PL-009											
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
コーンポールのTg (°C)	122	120	120	125	127	127	169	130	130	130	130
表面光沢度(グロス:%)	7	29	19	8	6	5	5	17	6	37	5
艶消し性	aa	b	a	aa	aa	aa	a	aa	c	c	aa
製膜安定性	aa	aa	aa	aa	b	b	b	aa	aa	aa	c
凹凸転写性および 密着性	aa	aa	b	b	b	b	aa	aa	aa	aa	aa
ブロックング	a	aa	aa	aa	aa	aa	c	c	aa	aa	aa
総合判定	A	B	B	B	B	B	C	C	C	C	C

[表5]

表 5

原料組成(重量%)	実施例A34	実施例A35	実施例A36	実施例A37	実施例A38	実施例A39	比較例A1	比較例A2	比較例A3	比較例A4	比較例A5
結晶性ポリ乳酸(a1)	13.5				70	36	36		30	30	20
結晶性ポリ乳酸(a2)	61	75.5	64		36	36	80	35	71	50	36
非晶性ポリ乳酸(a3)	15	16		9	9	20	9	20	10	10	10
コーンポールCP-3	9	23	10				9	1	10	10	32
コーンポールCP-5				20	15						
コーンポールCP-7						15					
ATBC	1.5	1.5		10	4	4		17	8		2
PL-009			10								
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
コーンポールのTg (°C)	130	130	125	107	107	97	—	128	128	128	128
表面光沢度(グロス:%)	25	5	55	56	57	60	110	15	65	52	4
艶消し性	b	aa	c	c	c	x	a	x	c	aa	
製膜安定性	aa	c	aa	aa	aa	aa	aa	aa	aa	aa	x
凹凸転写性および密着性	c	c	aa	aa	aa	c	aa	aa	aa	x	x
プロツギング	aa	aa	aa	aa	aa	x					
総合判定	C	C	C	C	C	x	x	x	x	x	x

[表6]

6

[表7]

表 7

	実施例A1	実施例A7	実施例A13	実施例A18	実施例A24	実施例A36	実施例A37	実施例A49
フィルムのTTO断面における化学変性 澱粉(B)のドメイン全体の内、大きい 方から数えて20%以内のドメインの 断面積の平均値	53,000	156,000	357,000	527,000	30,000	15,000	18,000	515,000
単位: nm <sup>2</sup> (平方ナノメートル)	7	5	5	4	4	29	55	56
表面光沢度(グロス:%)								4

[表8]

表 8

実施例番号	A1	A11	A14	A18	A40	A41	A42	A43	A44	A45	A48	A49	A50
防汚性テスト													
コーヒー	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級
クレヨン	4級	4級	4級	4級	4級	4級	4級	4級	4級	4級	4級	4級	4級
しょうゆ	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級
水性ペン	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級

[表9]

表 9

	実施例A52	実施例A53	実施例A54	実施例A55	実施例A56	比較例A6
<b>原料組成(重量%)</b>						
<b>第一層(最外層)の組成</b>						
結晶性ポリ乳酸(a1)			54		50	
結晶性ポリ乳酸(a2)	81	81	16	78		78
非晶性ポリ乳酸(a3)			10		29	
コーンポールCP-3	15	15	14	16	13	16
ATBC	4	4	6	6	8	6
合計	100	100	100	100	100	100
シリコーン樹脂(KMP-590)		2	1		3	
コーンポールのTg (°C)	130	130	128	128	128	128
<b>第二層(中間層)の組成</b>						
結晶性ポリ乳酸(a2)		75			75	
ビオノーレ#3001			100		25	
エコフレックス	100	25		100		100
合計	100	100	100	100	100	100
<b>第三層(最内層)の組成</b>						
ビオノーレ#3001					100	なし
エコフレックス		100				
サンテックLD F1920	100		100	100		
<b>各層厚み(μm)</b>						
第一層	5	4	5	5	5	5
第二層	5	4	5	5	4	5
第三層	10	4	5	5	4	0
合計	20	12	15	15	13	10
表面光沢度(グロス: %)	4	4	5	4	5	4
艶消し性	aa	aa	aa	aa	aa	aa
製膜安定性	aa	aa	aa	aa	aa	x
凹凸転写性および 密着性	aa	aa	aa	aa	aa	aa
ブロッキング	aa	aa	aa	aa	aa	aa
総合判定	AA	AA	AA	AA	AA	x

[表10]

表 10

実施例番号	A52	A53	A54	A55	A56
<b>防汚性テスト</b>					
コーヒー	5級	5級	5級	5級	5級
クレヨン	4級	5級	5級	4級	5級
しょうゆ	5級	5級	5級	5級	5級
水性ペン	5級	5級	5級	5級	5級

[0055] 第二に、ポリ乳酸系樹脂と澱粉と可塑剤からなる本発明の艶消しフィルムの実施例について説明する。

以下の実施例及び比較例に用いたポリ乳酸系樹脂は、特表平4-504731号公報の実施例に記載された方法に従って触媒量、重合条件、モノマー組成などをコントロールして重合し得られた、表11に示す重量平均分子量、光学純度、Tg、Tmを持つ

結晶性ポリ乳酸(a1)、(a2)及び非晶性ポリ乳酸(a3)である。また、澱粉(E)としては、日本コーンスター社製のコーンスター、及び株式会社 新進の小麦澱粉「浜の雪」(商品名)を用いた。また可塑剤(C)としては、脂肪族多価アルコールとして阪本薬品工業株式会社製のグリセリンを、ヒドロキシ多価カルボン酸エステルとして日精化学工業社のATBC(アセチルクエン酸トリプチル)、及びグリセリン酢酸脂肪酸エステルとして理研ビタミン社製のリケマールPL-019(いずれも商品名)、微粒子ポリマー(D)としては信越化学工業(株)製シリコーン樹脂粒子、KMP-590(商品名、平均粒径1.5 μm)を用いた。また、非接着性の樹脂として旭化成ケミカルズ(株)製のサンテックLD F-1920を用いた。ただし、本発明における樹脂の組成がこれに限定されるものではない。

#### [0056] 実施例B1～B8及び比較例B1～B4

実施例B1～B8及び比較例B1～B4においては、表11の結晶性ポリ乳酸(a1)、(a2)、非晶性ポリ乳酸(a3)、及び澱粉(E)としてコーンスター、及び小麦澱粉、可塑剤(C)としてグリセリン、ATBC、リケマールPL-019及び微粒子ポリマー(D)を用いて、以下の様にしてコンパウンドされた原料ペレットを得た。即ち、表12に示す組成になるようにポリ乳酸(A)、澱粉(E)、可塑剤(C)、及び微粒子ポリマー(D)を同方向二軸押出機を用いて溶融ブレンドし、ポリ乳酸コンパウンドペレットを得た。

次に、こうして得られたポリ乳酸コンパウンドペレットを単軸押出機で溶融押し出し、円筒形の单層ダイを用いて押し出し、製膜した。

押出時には、外側ダイリップ直径110ミリ、内側ダイリップ直径108ミリ、リップクリアランス1.0ミリの円筒ダイを用い、ダイ温度を160°Cに設定してチューブ状に押出された溶融樹脂に冷却リングから約25°Cのエアーを吹き付けながらチューブ内へエアーを注入してバブルを形成し、得られたフィルムをピンチロールへ導きチューブ状のフィルムをフラット状2枚のフィルムとして巻き取った。次に、バブルが安定してから、樹脂押出速度、バブル中へのエアー注入量、ピンチロールにおけるフィルム巻き取り速度を微調整し、最終厚みが15 μmのフィルムを得た。

実施例B1～B8及び比較例B1～B4で得られたフィルムの物性評価結果を表12に示す。

## [0057] 実施例B9～B13及び比較例B5

実施例B9～B13においては、第一層(チューブ状フィルムの最外層)には、表13に示す組成になるように実施例B1～B8と同様にして同方向二軸押出機を用いて溶融ブレンドして得られたポリ乳酸コンパウンドペレットを用いて、第二層(中間層)には表13に示す組成になる様にポリ乳酸とビオノーレ # 3001又はエコフレックスをドライブレンドするか単独で用いて、第三層(チューブ状フィルムの最内層)には、実施例B9では第一層と同じポリ乳酸樹脂コンパウンドを用い、実施例B10ではエコフレックスを、実施例B11及びB12では第二層樹脂に非接着性樹脂である低密度ポリエチレン サンテックLD F-1920を用い、実施例B13ではビオノーレ # 3001を用いて、外側ダイリップ直径110ミリ、内側ダイリップ直径108ミリ、リップクリアランス1.0ミリの3層の円筒ダイよりダイ温度を160°Cに設定して押出し、所定の厚みの多層フィルムを製膜した。

ただし、実施例B11及びB12では製膜終了後、非接着性樹脂層である低密度ポリエチレン層を他の2層から剥がして目的としたフィルムを得て、それを用いて物性評価した。また、比較例B5では、実施例B11のフィルムの非接着性樹脂層を取り除いた後のフィルムと同じ組成、同じ層構成、同じ厚みのフィルムを直接得るために実施例B9～B13と同様にして、表13に示す組成になる様に第一層、第二層の原料を準備して、外側ダイリップ直径110ミリ、内側ダイリップ直径108ミリ、リップクリアランス1.0ミリの2層の円筒ダイよりダイ温度を160°Cに設定して押出し、2種2層で厚みが10 μmのフィルムを得ようとしたが、製膜安定性が低下して連続したフィルムは得られず、断片的に得られたフィルムで物性評価を実施した。

こうして得られたフィルムの物性評価結果を表13に示す。ただし、グロス(%)の値は第一層側の表面光沢度、グロス(%)を測定した値であり、艶消し性も第一層側で評価し、凹凸転写性及び密着性評価は、実施例B9、B10、B13では第三層側をポリ塩化ビニル樹脂壁紙と密着させ、実施例B11、B12及び比較例B5では第二層側をポリ塩化ビニル樹脂壁紙と密着させて、第一層側が外表面に出るように熱圧着して評価した。

表14には実施例B1～B13で得られたフィルムの防汚性テストの結果を示す。ただ

し、実施例B9～B13においては第一層側の表面を用いて防汚性テストを実施した。本発明のフィルムは防汚性にも優れたフィルムであることが分かる。また、シリコン樹脂の微粒子ポリマーを含む実施例B1、B2、B6、B8、B10、B11のフィルムは更に防汚性に優れることが分かる。

[0058] 第三に、ポリ乳酸系樹脂と微粒子ポリマーからなる本発明の艶消しフィルムの実施例について説明する。

以下の実施例及び比較例に用いたポリ乳酸系樹脂は、特表平4-504731号公報の実施例に記載された方法に従って触媒量、重合条件、モノマー組成などをコントロールして重合し得られた、表15に示す重量平均分子量、光学純度、Tg、Tmを持つ結晶性ポリ乳酸(a1)、(a2)及び非晶性ポリ乳酸(a3)である。また、微粒子ポリマー(D)としては信越化学工業(株)製シリコーン樹脂微粒子、KMP-590(商品名)、ダイキン工業(株)製PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)樹脂微粒子、ルブロンL-2(商品名)、(株)日本触媒製メラミン樹脂微粒子、エポスターS-12(商品名)を用いた。また可塑剤(C)としては、ヒドロキシ多価カルボン酸エステルとして日精化学工業社のATBC(アセチルクエン酸トリプチル)、及びグリセリン酢酸脂肪酸エステルとして理研ビタミン社製のリケマールPL-019(いずれも商品名)を用いた。また、非接着性の樹脂として旭化成ケミカルズ(株)製のサンテックLD F-1920(商品名)を用いた。ただし、本発明における樹脂の組成がこれに限定されるものではない。

[0059] 実施例C1～C9及び比較例C1～C2

実施例C1～C9及び比較例C1～C2においては、表15の結晶性ポリ乳酸(a1)、(a2)、非晶性ポリ乳酸(a3)、及び微粒子ポリマー(D)としてはシリコーン樹脂微粒子(KMP-590)、PTFE樹脂微粒子(ルブロンL-2)、メラミン樹脂微粒子(エポスターS-12)、可塑剤(C)としてATBC、リケマールPL-019を用いて、以下の様にしてコンパウンドされた原料ペレットを得た。即ち、表16に示す組成になるようにポリ乳酸(A)、微粒子ポリマー(D)及び可塑剤(C)を同方向二軸押出機を用いて溶融ブレンドし、ポリ乳酸コンパウンドペレットを得た。

次に、こうして得られたポリ乳酸コンパウンドペレットを単軸押出機で溶融押し出し、円筒形の单層ダイを用いて製膜した。

押出時には、外側ダイリップ直径110ミリ、内側ダイリップ直径108ミリ、リップクリアランス1.0ミリの円筒ダイを用いて、チューブ状に押出された溶融樹脂に冷却リングより約25°Cのエアーを吹き付けながらチューブ内へエアーを注入してバブルを形成し、得られたフィルムをピンチロールへ導きチューブ状のフィルムをフラット状2枚のフィルムとして巻き取った。次に、バブルが安定してから、樹脂押出速度、バブル中のエアー注入量、ピンチロールにおけるフィルム巻き取り速度を微調整し、最終厚みが15 μmのフィルムを得た。

実施例C1～C9及び比較例C1～C2で得られたフィルムの物性評価結果を表16に示す。

[0060] 実施例C10～C14及び比較例C3

実施例C10～14においては、第一層(チューブ状フィルムの最外層)には、表17に示す組成になるように実施例C1～C9と同様にして同方向二軸押出機を用いて溶融ブレンドして得られたポリ乳酸コンパウンドペレットを用いて、第二層(中間層)には表17に示す組成になるようにポリ乳酸ペレットとビオノーレ #3001又はエコフレックをドライブレンドするか又はビオノーレ #3001、エコフレックスを単独で用いて、第三層(チューブ状フィルムの最内層)には、実施例C10及びC13、C14では第二層樹脂に非接着性樹脂である低密度ポリエチレン サンテックLD F-1920を用い、実施例C11ではエコフレックスを、実施例C12では第一層と同じポリ乳酸樹脂コンパウンドペレットを用い、外側ダイリップ直径110ミリ、内側ダイリップ直径108ミリ、リップクリアランス1.0ミリの3層の円筒ダイより押し出し、所定の厚みの多層フィルムを製膜した。その後、実施例C10及びC13、C14では製膜終了後、非接着性樹脂層である低密度ポリエチレン層を他の2層から剥がして目的としたフィルムを得て、それを用いて物性評価した。また、比較例C3では、実施例C10のフィルムの非接着性樹脂層を取り除いた後のフィルムと同じ組成、同じ層構成、同じ厚みのフィルムを直接得るために実施例C10～C14と同様にして、表17に示す組成になるように第一層、第二層の原料を準備して、外側ダイリップ直径110ミリ、内側ダイリップ直径108ミリ、リップクリアランス1.0ミリの2層の円筒ダイより押し出し、2種2層で厚みが10 μmのフィルムを得ようとしたが、製膜安定性が低下して連続したフィルムは得られず、断片的に得られたフ

イルムで物性評価を実施した。

こうして得られたフィルムの物性評価結果を表17に示す。ただし、グロス(%)の値は第一層側の表面光沢度、グロス(%)を測定した値であり、艶消し性も第一層側で評価し、凹凸転写性及び密着性評価は、実施例C10、C13、C14、比較例C3では第二層側をポリ塩化ビニル樹脂壁紙と密着させ、実施例C11、C12では第三層側をポリ塩化ビニル樹脂壁紙と密着させて、第一層側が外表面に出るように熱圧着して評価した。

表18には実施例C1～C14で得られたフィルムの防汚性テストの結果を示す。ただし、実施例C10～C14においては第一層側の表面を用いて防汚性テストを実施した。本発明のフィルムは防汚性にも優れたフィルムであることが分かる。

[0061] 第四に、ポリ乳酸系樹脂と無機フィラーからなる本発明の艶消しフィルムの実施例について説明する。

以下の実施例及び比較例に用いたポリ乳酸系樹脂は、特表平4-504731号公報の実施例に記載された方法に従って触媒量、重合条件、モノマー組成などをコントロールして重合し得られた、表19に示す重量平均分子量、光学純度、Tg、Tmを持つ結晶性ポリ乳酸(a1)、(a2)及び非晶性ポリ乳酸(a3)である。また、無機フィラー(F)としては、白石カルシウム(株)製の炭酸カルシウム、コロカルソーEX(商品名)、松村産業(株)製のタルク、ハイフィラー#12(商品名)、デグサジャパン社製のシリカ、シペルナートFK310(商品名)を用いた。また可塑剤(C)としては、ヒドロキシ多価カルボン酸エステルとして日精化学工業社のATBC(アセチルクエン酸トリブチル)、及びグリセリン酢酸脂肪酸エステルとして理研ビタミン社製のリケマールPL-019(いずれも商品名)、微粒子ポリマー(D)としては信越化学工業(株)製シリコーン樹脂粒子、KMP-590(商品名)を用いた。また、非接着性の樹脂として旭化成ケミカルズ(株)製のサンテックLD F-1920(商品名)を用いた。ただし、本発明における樹脂の組成がこれに限定されるものではない。

[0062] 実施例D1～D9及び比較例D1～D2

実施例D1～D9及び比較例D1～D2においては、表19の結晶性ポリ乳酸(a1)、(a2)、非晶性ポリ乳酸(a3)、及び無機フィラー(F)として炭酸カルシウム(コロカルソ-

EX)、タルク(ハイフィラー#12)、シリカ(シペルナートFK310)、可塑剤(C)としてA TBC、リケマールPL-019及び微粒子ポリマー(D)としてシリコン樹脂微粒子(KMP-590)を用いて、以下の様にしてコンパウンドされた原料ペレットを得た。即ち、表20に示す組成になる様にポリ乳酸(A)、無機フィラー(F)、可塑剤(C)、及び微粒子ポリマー(D)を同方向二軸押出機を用いて溶融ブレンドし、ポリ乳酸コンパウンドペレットを得た。

次に、こうして得られたポリ乳酸コンパウンドペレットを単軸押出機で溶融押出し、円筒形の単層ダイを用いて製膜した。

押出時には、外側ダイリップ直径110ミリ、内側ダイリップ直径108ミリ、リップクリアランス1.0ミリの円筒ダイを用い、チューブ状に押出された溶融樹脂に冷却リングより約25°Cのエアーを吹き付けながらチューブ内へエアーを注入してバブルを形成し、得られたフィルムをピンチロールへ導きチューブ状のフィルムをフラット状2枚のフィルムとして巻き取った。次に、バブルが安定してから、樹脂押出速度、バブル中のエアー注入量、ピンチロールにおけるフィルム巻き取り速度を微調整し、最終厚みが15 μmのフィルムを得た。

実施例D1～D9及び比較例D1～D2で得られたフィルムの物性評価結果を表20に示す。

#### [0063] 実施例D10～D14及び比較例D3

実施例D10～D14においては、第一層(チューブ状フィルムの最外層)には、表21に示す組成になる様に実施例D1～D9と同様にして同方向二軸押出機を用いて溶融ブレンドして得られたポリ乳酸コンパウンドペレットを用いて、第二層(中間層)には表21に示した組成になる様にポリ乳酸とビオノーレ#3001又はエコフレックスをドライブレンドするか又はビオノーレ#3001、エコフレックスを単独で用いて、第三層(チューブ状フィルムの最内層)には、実施例D10及びD13、D14では第二層樹脂に非接着性樹脂である低密度ポリエチレン サンテックLD F-1920を用い、実施例D11ではエコフレックスを、実施例D12では第一層と同じポリ乳酸樹脂コンパウンドペレットを用い、外側ダイリップ直径110ミリ、内側ダイリップ直径108ミリ、リップクリアランス1.0ミリの3層の円筒ダイより押し出し、所定の厚みの多層フィルムを製膜した。そ

の後、実施例D10及びD13、D14では製膜終了後、非接着性樹脂層である低密度ポリエチレン層を他の2層から剥がして目的としたフィルムを得て、それを用いて物性評価した。また、比較例D3では、実施例D10のフィルムの非接着性樹脂層を取り除いた後のフィルムと同じ組成、同じ層構成、同じ厚みのフィルムを直接得るために実施例D10～D14と同様にして、表21に示す組成になる様に第一層、第二層の原料を準備して、外側ダイリップ直径110ミリ、内側ダイリップ直径108ミリ、リップクリアランス1.0ミリの2層の円筒ダイより押出し、2種2層で厚みが $10 \mu\text{m}$ のフィルムを得ようとしたが、製膜安定性が低下して連続したフィルムは得られず、断片的に得られたフィルムで物性評価を実施した。

こうして得られたフィルムの物性評価結果を表21に示す。ただし、グロス(%)の値は第一層側の表面光沢度、グロス(%)を測定した値であり、艶消し性も第一層側で評価し、凹凸転写性及び密着性評価は、実施例D10、D13、D14、比較例D3では第二層側をポリ塩化ビニル樹脂壁紙と密着させ、実施例D11、D12では第三層側をポリ塩化ビニル樹脂壁紙と密着させて、第一層側が外表面に出るように熱圧着して評価した。

表22には実施例D1～D14で得られたフィルムの防汚性テストの結果を示す。ただし、実施例D10～D14においては第一層側の表面を用いて防汚性テストを実施した。本発明のフィルムは防汚性にも優れたフィルムであることが分かる。また、シリコン樹脂の微粒子ポリマー(D)を含む実施例D1、D3、D5、D7、D9、D11、D13のフィルムは更に防汚性に優れることが分かる。

[0064] [表11]

表 11

	重量平均分子量	D体含量	光学純度	T <sub>g</sub>	T <sub>m</sub>	備考
<b>ポリ乳酸系樹脂(A)</b>						
結晶性ポリ乳酸(a1)	210,000	1.3%	97%	58°C	174°C	
結晶性ポリ乳酸(a2)	220,000	4.1%	92%	55°C	160°C	
非晶性ポリ乳酸(a3)	230,000	13.2%	74%	54°C	なし	
<b>澱粉(E)</b>						
コーンスターク						日本コーンスターク(株)製品
小麦澱粉						(株)新造
<b>可塑剤(C)</b>						
グリセリン						阪本薬品工業(株)
ATBC(アセチルクエン酸トリブチル)						日精化学工業社製品
PL-019(グリセリンジシアセトモノカブレート)						理研ビタミン(株)製品
微粒子ポリマー(D)						
シリコーン樹脂(KMP-590)						信越化学工業(株)製品
<b>多層フィルムの第二層用樹脂</b>						
ピオノーレ#3001 (ポリブチレンサクシネットアシペート)				-45°C	95°C	昭和高分子(株)製品
エコフレックス (生分解性脂肪族芳香族コポリエスチル)				-30°C	110°C	BASF社製品
非接着性樹脂						
サンテックLD F-1920(低密度ポリエチレン)						旭化成ケミカル(株)製品

[表12]

2  
1  
1

[表13]

表 13

原料組成(重量%)	実施例B9	実施例B10	実施例B11	実施例B12	実施例B13	比較例B5
<b>第一層(最外層)の組成</b>						
結晶性ポリ乳酸(a1)				40	87	
結晶性ポリ乳酸(a2)	79	76	79			79
非晶性ポリ乳酸(a3)				28		
コーンスター <sup>チ</sup>	13	18	13	23	5	13
グリセリン	4	3	4	6	2	4
ATBC	4	3	4	3	6	4
合計	100	100	100	100	100	100
シリコーン樹脂(KMP-590)	2	1				1
<b>第二層(中間層)の組成</b>						
結晶性ポリ乳酸(a1)						
結晶性ポリ乳酸(a2)	75	75			75	
非晶性ポリ乳酸(a3)						
ビオノーレ#3001				100	25	
エコフレックス	25	25	100			100
合計	100	100	100	100	100	100
<b>第三層(最内層)の組成</b>						
結晶性ポリ乳酸(a1)	第一層 と同じ					なし
結晶性ポリ乳酸(a2)						
非晶性ポリ乳酸(a3)						
ビオノーレ#3001					100	
エコフレックス		100				
サンテックLD F-1920			100	100		
合計		100	100	100	100	
<b>各層厚み(μm)</b>						
第一層	5	4	5	5	6	5
第二層	5	4	5	5	5	5
第三層	5	4	5	5	4	0
合計	15	12	15	15	15	10
<b>表面光沢度(グロス:%)</b>						
鏡消し性	aa	aa	aa	aa	b	aa
製膜安定性	aa	aa	aa	aa	aa	x
凹凸転写性および 密着性	aa	aa	aa	aa	aa	aa
フロッキング	aa	aa	aa	aa	aa	aa
総合判定	AA	AA	AA	AA	B	x

[表14]

表 14

実施例番号	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13
防汚性テスト													
コーヒー	5級	5級	5級	5級									
クレヨン	5級	5級	4級	4級	4級	5級	4級	5級	4級	5級	5級	4級	4級
しょうゆ	5級	5級	5級	5級									
水性ペン	5級	5級	4級	4級	5級	5級	5級	4級	5級	5級	4級	5級	5級

[表15]

表 15

	重量平均分子量	D体含量	光学純度	T <sub>g</sub>	T <sub>m</sub>	備考
<b>ポリ乳酸系樹脂(A)</b>						
結晶性ポリ乳酸(a1)	240,000	1.3%	97%	58°C	173°C	
結晶性ポリ乳酸(a2)	220,000	3.9%	92%	55°C	162°C	
非晶性ポリ乳酸(a3)	230,000	12.9%	74%	54°C		なし
<b>多層フィルムの第二層用樹脂</b>						
ビオノーレ#3001 (ポリブチレンサクシネットアジペート)				T <sub>g</sub>	T <sub>m</sub>	
エコフレックス (生分解性脂肪族芳香族コポリエステル)				-45°C	95°C	昭和高分子(株)製品
非接着性樹脂				-30°C	110°C	BASF社製品
サンデックLD F-1920(低密度ポリエチレン)						旭化成ケミカル(株)製品
<b>可塑剤(C)</b>						
ATBC(アセチルケン酸トリブチル)						日精化学工業社製品
PL-019(グリセリンジシアセトモノカブレート)						理研ビタミン(株)製品
<b>微粒子ポリマー(D)</b>						
微粒子ポリマー(D)		平均粒径				
KMP-590(シリコーン樹脂)	1.5 μm					信越化学工業(株)製品
ルプロン L-2(PTFE樹脂)	5.0 μm					ダイキン工業(株)製品
エボスターS12(メラミン樹脂)	1.2 μm					(株)日本鉛媒製品

[表16]

表 16

原料組成(重量%)	実施例C1	実施例C2	実施例C3	実施例C4	実施例C5	実施例C6	実施例C7	実施例C8	実施例C9	実施例C10	比較例C1	比較例C2
結晶性ポリ乳酸(a1)				50	80							80
結晶性ポリ乳酸(a2)	80	85	83			60	75	88	67	65		12
非晶性ポリ乳酸(a3)				25	9	13						
KMP-590	16	12				23			29	33		
ルブロン L-2			9				12					
エボスターS12				19	6			4				
ATBC	4			6	5	4			8	4	2	
PL-019	3	8					13				8	
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
表面光沢度(グロス:%)	6	7	8	4	15	3	8	28	3	3	3	110
艶消し性	aa	aa	aa	a	aa	aa	b	aa	aa	aa	x	
製膜安定性	aa	aa	aa	aa	aa	b	aa	aa	c	x	aa	
凹凸転写性および密着性	aa	aa	aa	aa	aa	b	aa	aa	c	c	aa	
プロッシング	aa	aa	aa	aa	aa							
総合判定	AA	AA	AA	AA	A	B	C	B	C	x	x	x

[表17]

表 17

原料組成(重量%)	実施例C10	実施例C11	実施例C12	実施例C13	実施例C14	比較例C3		
<b>第一層(最外層)の組成</b>								
結晶性ポリ乳酸(a1)				70				
結晶性ポリ乳酸(a2)	80	85	83		90	80		
非晶性ポリ乳酸(a3)				15				
KMP-590	16	12		15		16		
ルブロン L-2					10			
エポスターS12			9					
ATBC	4		8			4		
PL-019		3						
合計	100	100	100	100	100	100		
<b>第二層(中間層)の組成</b>								
結晶性ポリ乳酸(a1)								
結晶性ポリ乳酸(a2)		75	75					
非晶性ポリ乳酸(a3)								
ビオノーレ#3001				100				
エコフレックス	100	25	25		100	100		
合計	100	100	100	100	100	100		
<b>第三層(最内層)の組成</b>								
エコフレックス		100		第一層 と同じ		なし		
サンテックLD F-1920	100				100			
合計	100	100			100			
<b>各層厚み(μm)</b>								
第一層	5	5	6	5	5	5		
第二層	5	4	4	5	5	5		
第三層	6	4	4	6	6	0		
合計	16	13	14	16	16	10		
<b>表面光沢度(グロス: %)</b>								
鏡消し性	aa	aa	aa	aa	aa	aa		
製膜安定性	aa	aa	aa	aa	aa	x		
凹凸転写性および 密着性	aa	aa	aa	aa	aa	aa		
ブロックング	aa	aa	aa	aa	aa	aa		
総合判定	AA	AA	AA	AA	AA	x		

[表18]

表 18

実施例番号	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14
防汚性テスト														
ヨーヒー	5級	5級	5級	5級	5級									
クレヨン	5級	5級	5級	4級	4級	5級	5級	4級	5級	5級	5級	4級	5級	5級
じょうゆ	5級	5級	5級	5級	5級									
水性ペン	5級	5級	5級	5級	5級									

[表19]

表 19

ポリ乳酸系樹脂(A)	重量平均分子量	D体含量	光学純度	Tg	Tm	備考
結晶性ポリ乳酸(a1)	220,000	1.2%	97%	57°C	175°C	
結晶性ポリ乳酸(a2)	210,000	4.0%	92%	65°C	161°C	
非晶性ポリ乳酸(a3)	220,000	13.1%	74%	54°C	なし	
多層フィルムの第二層用樹脂				Tg	Tm	
ピオノーレ#3001 (ポリブチレンサンクシネットアジペート)				-45°C	95°C	昭和高分子(株)製品
エコフレックス (生分解性脂肪族芳香族コポリエステル)				-30°C	110°C	BASF社製品
非接着性樹脂						
サンテックLD F-1920(低密度ポリエチレン)						旭化成ケミカル(株)製品
可塑剤(C)						
ATBC(アセチルクエン酸トリブチル) PL-019(グリセリンジアセトモノカブレート)						日精化学工業社製品 理研ビタミン(株)製品
無機フィラー(F)	平均粒径	ハンター白度				
コロカソルーEX(炭酸カルシウム)	7.0 μm	94.5以上				白石カルシウム(株)製品
ハイフライヤー#12(タルク)	3.0 μm	92以上				松村産業(株)製品
シベルナートFK310(シリカ)	2.0 μm	—				デグサジャバーン(株)製品
微粒子ポリマー(D)						
KMP-590(シリコーン樹脂)	1.5 μm					信越化学工業(株)製品

[表20]

表 20

原料組成(重量%)	実施例D1	実施例D2	実施例D3	実施例D4	実施例D5	実施例D6	実施例D7	実施例D8	実施例D9	比較例D1	比較例D2
結晶性ポリ乳酸(a1)			60						80	58	
結晶性ポリ乳酸(a2)	81	86		76	90	74	77			66	92
非晶性ポリ乳酸(a3)			24						10	10	
ハイファイラー#12	11	8	18		22				28	32	
コロカソルーEX	15					11	2				
シペルナート				5							
ATBC	4		6	5	4			8	4	2	
PL-019		3	8				12				8
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
KMP-590	1		1		1		2		3		
表面光沢度(グロス: %)	8	5	8	4	11	3	5	25	3	3	110
艶消し性	aa	aa	aa	a	aa	aa	b	aa	aa	x	
製膜安定性	aa	aa	aa	a	aa	b	aa	aa	c	x	aa
凹凸転写性および 密着性	aa	aa	aa	aa	b	aa	aa	c	c	aa	
ブロックキング	aa	aa	aa	aa	aa	b	aa	aa	aa	aa	
総合判定	AA	AA	AA	A	A	B	B	C	x	x	

[表21]

表 21

	実施例D10	実施例D11	実施例D12	実施例D13	実施例D14	比較例D3
<b>原料組成(重量%)</b>						
<b>第一層(最外層)の組成</b>						
結晶性ポリ乳酸(a1)				70		
結晶性ポリ乳酸(a2)	81	86	84		91	81
非晶性ポリ乳酸(a3)				16		
ハイフィラー#12		11	5	14	9	
コロカソルーEX	15					15
シペルナート			3			
ATBC	4		8			4
PL-019		3				
合計	100	100	100	100	100	100
KMP-590		1		1		
<b>第二層(中間層)の組成</b>						
結晶性ポリ乳酸(a1)						
結晶性ポリ乳酸(a2)		75	75			
非晶性ポリ乳酸(a3)						
ビオノーレ#3001				100		
エコフレックス	100	25	25		100	100
合計	100	100	100	100	100	100
<b>第三層(最内層)の組成</b>						
エコフレックス		100				
サンテックLD F-1920	100				100	100
合計	100	100			100	100
<b>各層厚み(μm)</b>						
第一層	5	5	6	5	5	5
第二層	5	5	4	5	5	5
第三層	8	5	5	8	8	0
合計	18	15	15	18	18	10
<b>表面光沢度(グロス: %)</b>						
鏡消し性	aa	aa	aa	aa	aa	aa
製膜安定性	aa	aa	aa	aa	aa	x
凹凸転写性および 密着性	aa	aa	aa	aa	aa	aa
プロッキング	aa	aa	aa	aa	aa	aa
総合判定	AA	AA	AA	AA	AA	x

[表22]

表 22

実施例番号	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D11	D12	D13	D14
防汚性テスト														
コーヒー	5級	5級	5級	5級	5級									
クレヨン	5級	4級	5級	4級	5級	4級								
しょろく	5級	5級	5級	5級	5級									
水性ペン	5級	5級	5級	5級	5級									

### 産業上の利用可能性

[0065] 本発明の艶消しフィルム又はシートは、第一にポリ乳酸系樹脂(A)、化学変性澱粉(B)及び可塑剤(C)からなるフィルム又はシートであり、第二にポリ乳酸系樹脂(A)、澱粉(E)及び可塑剤(C)からなるフィルム又はシートで、第三にポリ乳酸系樹脂(A)と微粒子ポリマー(D)とからなるフィルム又はシートで、第四にポリ乳酸系樹脂(A)、

無機フィラー(F)とからなるフィルム又はシートで、良好な製膜安定性を有し、且つ艶消し性に優れた単層又は多層のフィルム又はシートである。また、これらのフィルム又はシートは単独で用いられて、艶消し性で高級感を有する包装用資材、育成ハウスやマルチフィルム等の農業用資材として、又は壁紙、スクリーン、室内装飾品、日用品、封筒、ファイルケース、カバー加工品等の学用品、文具、手帳などの他素材の表面に積層して用いられ、光沢を抑えて高級で落ち着いた外観や汚れ防止性を付与するフィルム又はシートとして、また、紙製品及び紙容器、布製品、繊維製品又はテープルクロスなどの表面に積層して、艶消し性で高級感を与え且つ適度な防水性、防油性、防汚性を与えるラミ用フィルム又はシートの分野で好適に利用できる。

### 図面の簡単な説明

- [0066] [図1]透過型電子顕微鏡写真を撮影する際のTD断面、MD断面の位置の説明図。
- [図2]実施例A18のフィルムのTD断面の透過型電子顕微鏡写真。
- [図3]実施例A18のフィルムのMD断面の透過型電子顕微鏡写真。
- [図4]実施例A1のフィルムのTD断面の透過型電子顕微鏡写真。
- [図5]実施例A24のフィルムのTD断面の透過型電子顕微鏡写真。
- [図6]実施例A24のフィルムのMD断面の透過型電子顕微鏡写真。
- [図7]実施例A36のフィルムのTD断面の透過型電子顕微鏡写真。
- [図8]実施例A37のフィルムのTD断面の透過型電子顕微鏡写真。

## 請求の範囲

- [1] 粒子状物を含むポリ乳酸系樹脂組成物を含んでなるフィルム又はシートであって、ASTM-D2457-70に準拠して測定した、少なくとも片面の表面光沢度(Gloss:45度)が60%以下である単層艶消しフィルム又はシート。
- [2] 粒子状物が化学変性澱粉(B)であり、ポリ乳酸系樹脂(A)55～97重量%、化学変性澱粉(B)2～30重量%及び可塑剤(C)1～15重量%の混合物を含んでなる請求項1に記載の単層艶消しフィルム又はシート。
- [3] 化学変性澱粉(B)が、澱粉エステル、澱粉エーテル、及びポリエステルグラフト重合澱粉からなる群から選ばれる少なくとも1種の澱粉誘導体(b)を40重量%以上含む澱粉誘導体混合物である請求項2に記載の艶消しフィルム又はシート。
- [4] 澱粉誘導体(b)のガラス転移温度Tgが100～170°Cである請求項3に記載の艶消しフィルム又はシート。
- [5] フィルム又はシート中において、ポリ乳酸系樹脂(A)がマトリックスを形成しており、化学変性澱粉(B)がドメインを形成するミクロ相分離構造をとり、フィルム又はシートの幅方向に切った断面(TD断面と呼ぶ)において該化学変性澱粉(B)のドメイン全体の内、断面積の大きい方から数えて20%以内のドメインの断面積の平均値が200 00nm<sup>2</sup>以上である請求項2～4のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシート。
- [6] 可塑剤(C)が、炭素数7個以下の脂肪族カルボン酸、炭素数7個以下の脂肪族ヒドロキシカルボン酸、及び炭素数7個以下の脂肪族アルコールからなる群から選ばれる2種以上の組合せから合成されたエステルである請求項2～5のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシート。
- [7] 更に、平均粒径10 μ m以下の微粒子ポリマー(D)を、ポリ乳酸系樹脂(A)、化学変性澱粉(B)及び可塑剤(C)の合計100重量%に対して5重量%以下含む請求項2～6のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシート。
- [8] 請求項1～7のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシートを、表面光沢度6 0%以下の面が少なくとも1つの外表面になるように積層された多層の艶消しフィルム又はシート。
- [9] 粒子状物が澱粉(E)であり、ポリ乳酸系樹脂(A)45～97. 5重量%、澱粉(E)2～

40重量%及び可塑剤(C)0.5~15重量%の混合物を含んでなる請求項1に記載の单層艶消しフィルム又はシート。

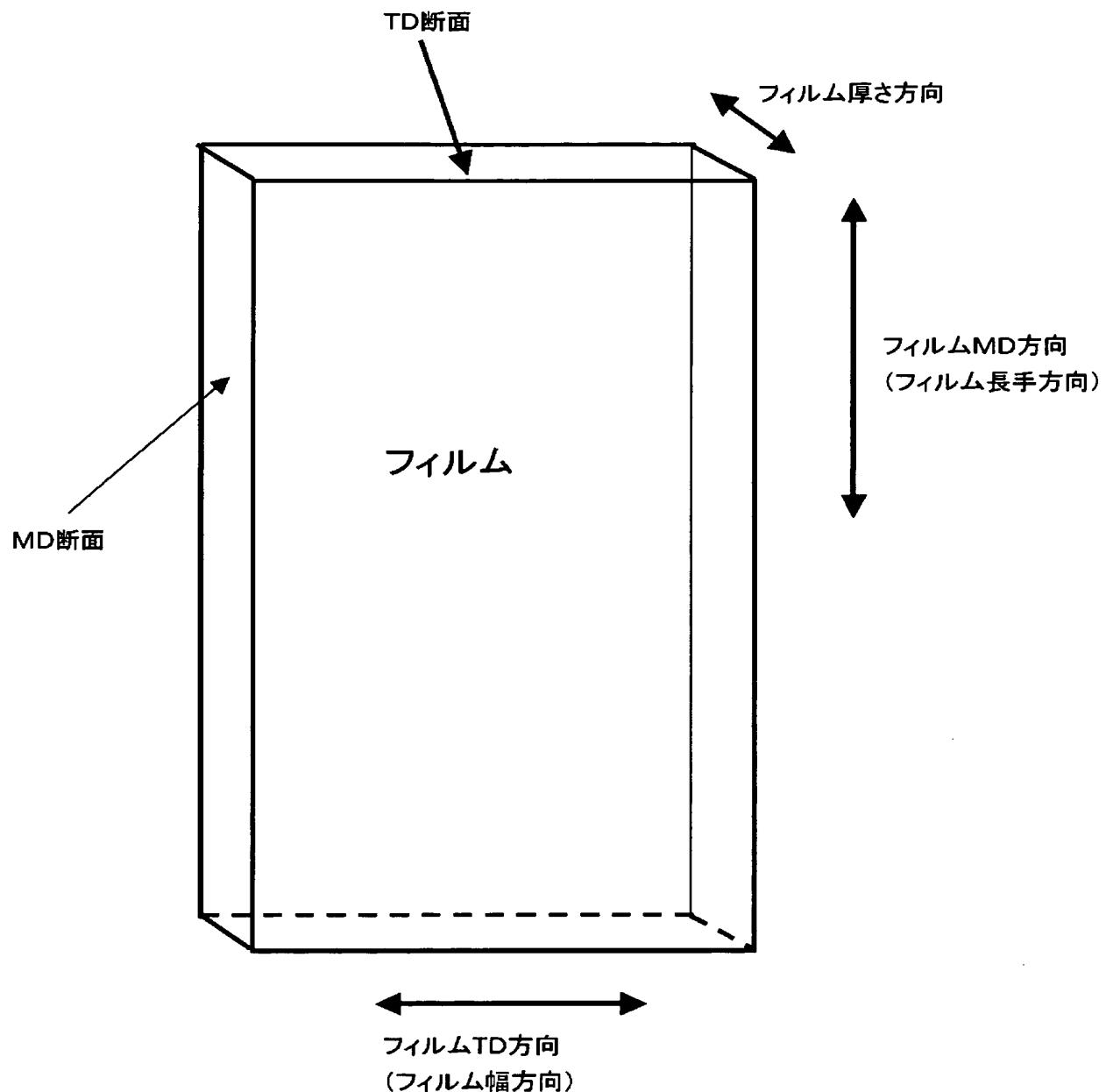
- [10] フィルム又はシート中において、ポリ乳酸系樹脂(A)がマトリックスを形成しており、澱粉(E)がドメインを形成するミクロ相分離構造をとる請求項9に記載の艶消しフィルム又はシート。
- [11] 可塑剤(C)が、分子内に2個以上の水酸基を有し、且つ炭素数が10個以下である脂肪族多価アルコールを10~90重量%含む可塑剤混合物であることを特徴とする請求項9又は10のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシート。
- [12] 更に、平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粒子ポリマー(D)を、ポリ乳酸系樹脂(A)、澱粉(E)及び可塑剤(C)の合計100重量%に対して5重量%以下含む請求項9~11のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシート。
- [13] 請求項9~12のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシートを、表面光沢度60%以下の面が少なくとも1つの外表面になるように積層された多層の艶消しフィルム又はシート。
- [14] 粒子状物が微粒子ポリマー(D)であり、ポリ乳酸系樹脂(A)70~99重量%と微粒子ポリマー(D)1~30重量%との混合物を含んでなる請求項1に記載の单層艶消しフィルム又はシート。
- [15] 粒子状物が微粒子ポリマー(D)であり、ポリ乳酸系樹脂(A)55~99重量%、微粒子ポリマー(D)1~30重量%及び可塑剤(C)を15重量%以下含む混合物を含んでなる請求項1に記載の单層艶消しフィルム又はシート。
- [16] 微粒子ポリマー(D)の平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求項14又は15に記載の艶消しフィルム又はシート。
- [17] 可塑剤(C)が、脂肪族カルボン酸、脂肪族ヒドロキシカルボン酸、及び脂肪族アルコールからなる群から選ばれる2種以上の組合せから合成されたエステルである請求項14~16のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシート。
- [18] 請求項14~17のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシートを、表面光沢度60%以下の面が少なくとも1つの外表面になるように積層された多層の艶消しフィルム又はシート。

- [19] 粒子状物が無機フィラー(F)であり、ポリ乳酸系樹脂(A)70～99.5重量%と無機フィラー(F)0.5～30重量%との混合物を含んでなる請求項1に記載の艶消しフィルム又はシート。
- [20] 粒子状物が無機フィラー(F)であり、ポリ乳酸系樹脂(A)55～99.5重量%、無機フィラー(F)0.5～30重量%及び可塑剤(C)を15重量%以下含む混合物を含んでなる請求項1に記載の単層艶消しフィルム又はシート。
- [21] 無機フィラー(F)の平均粒径が10 $\mu$ m以下である請求項19又は20に記載の艶消しフィルム又はシート。
- [22] 可塑剤(C)が、脂肪族カルボン酸、脂肪族ヒドロキシカルボン酸及び脂肪族アルコールからなる群から選ばれる2種以上の組合せから合成されたエステルである請求項19～21のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシート。
- [23] 更に、平均粒径10 $\mu$ m以下の微粒子ポリマー(D)を、ポリ乳酸系樹脂(A)、無機フィラー(F)及び可塑剤(C)の合計100重量%に対して5重量%以下含む請求項19～22のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシート。
- [24] 請求項19～23のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシートを、表面光沢度60%以下の面が少なくとも1つの外表面になるように積層された多層の艶消しフィルム又はシート。
- [25] 請求項1～24のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシートを製造する方法であつて、該艶消しフィルム又はシートの少なくとも片面に対して非接着性である樹脂を選択し、該艶消しフィルム又はシートの少なくとも該片面と該非接着性樹脂層とを接触させ、該非接着性樹脂層を少なくとも1層含んで共押出フィルム又はシートを製膜し、その後に該非接着性樹脂層を剥がすことによって艶消しフィルム又はシートを得ることを含む上記方法。
- [26] 請求項1～24のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシートを含んでなる包装用資材。
- [27] 請求項1～24のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシートを含んでなる農業用資材。
- [28] 請求項1～24のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシートを表面に積層し

てなる壁紙。

- [29] 請求項1～24のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシートを表面に積層してなるスクリーン。
- [30] 請求項1～24のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシートを表面に積層してなる室内装飾品。
- [31] 請求項1～24のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシートを表面に積層してなる日用品、学用品、文具、又は手帳。
- [32] 請求項1～24のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシートを表面に積層してなる紙製品又は紙容器。
- [33] 請求項1～24のいずれか一項に記載の艶消しフィルム又はシートを表面に積層してなる布製品、繊維製品又はテーブルクロス。

[図1]



[図2]

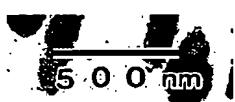


500nm

[図3]

  
500nm

[図4]



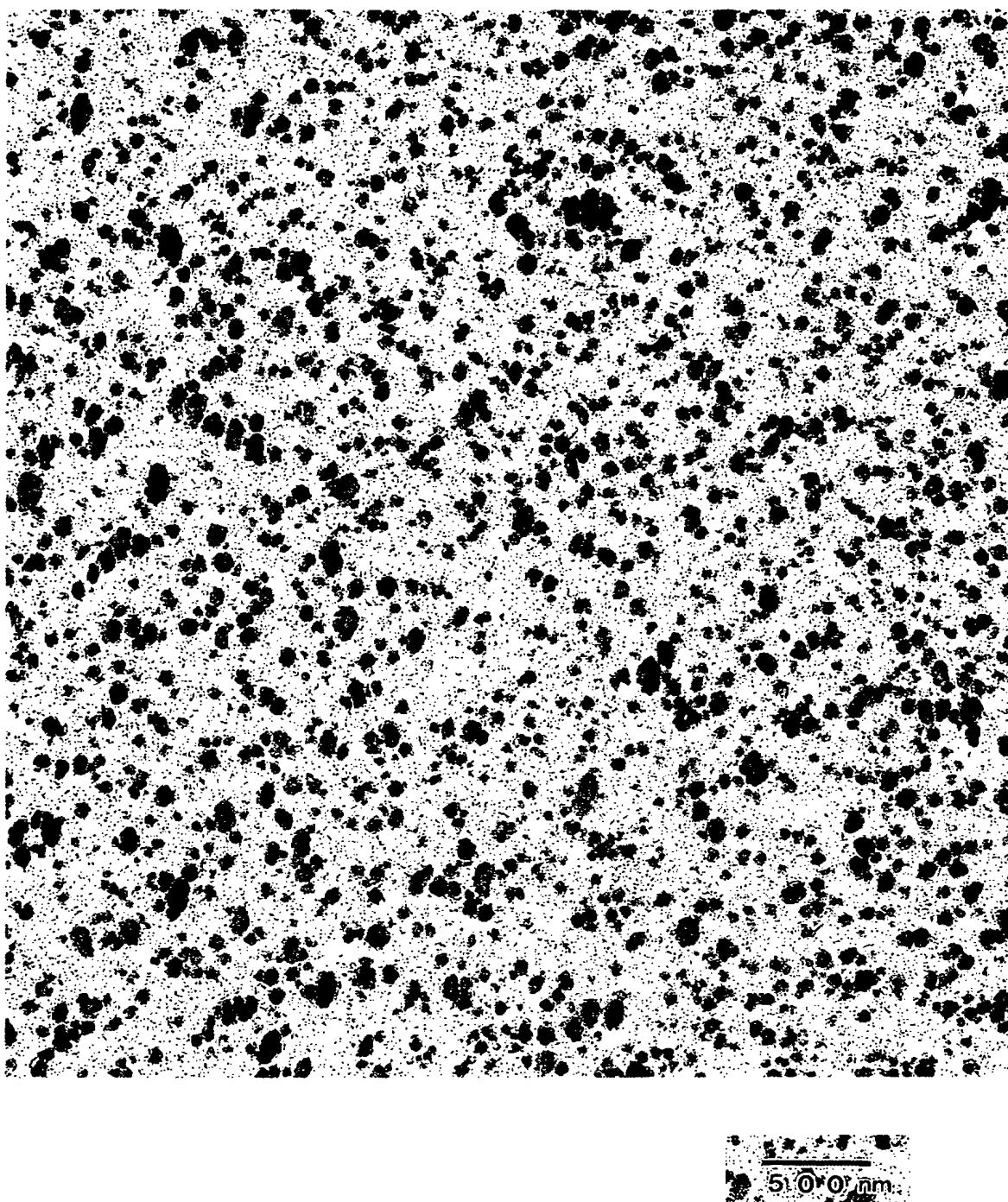
[図5]



[図6]



[図7]



[図8]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/017410

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl<sup>7</sup> C08L67/04, A01G9/14, A01G13/00, B32B27/36, B65D65/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08J5/18, C08L67/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-183419 A (Unitika Ltd.), 03 July, 2003 (03.07.03), Claim 1; Par. Nos. [0006], [0012], [0020] (Family: none)	1-33
A	JP 2003-73539 A (Chisso Corp.), 12 March, 2003 (12.03.03), Claims 1, 2, 6 to 8 (Family: none)	1-33
P,A	JP 2004-149636 A (Asahi Kasei Life & Living Kabushiki Kaisha), 27 May, 2004 (27.05.04), Claim 1 (Family: none)	1-33

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
08 December, 2004 (08.12.04)

Date of mailing of the international search report  
28 December, 2004 (28.12.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/017410

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17C08L 67/04、A01G 9/14、A01G 13/00、B32B 27/36、  
B65D 65/46

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17C08J 5/18、C08L 67/04

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-183419 A (ユニチカ株式会社) 2003.07.03、【請求項1】、段落【0006】、【0012】、【0020】 (ファミリーなし)	1-33
A	JP 2003-73539 A (チッソ株式会社) 2003.03.12、【請求項1】、【請求項2】、【請求項6】-【請求項8】 (ファミリーなし)	1-33

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

08.12.2004

## 国際調査報告の発送日

28.12.2004

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

森川聰

4 J	9268
-----	------

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/017410

C(続き) 関連すると認められる文献	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	PA J P 2 0 0 4 - 1 4 9 6 3 6 A (旭化成ライフ&リビング株式 会社) 2 0 0 4 . 0 5 . 2 7 , 【請求項1】 (ファミリーなし)	1 - 3 3